

# THESE

présentée à

L'UNIVERSITE de NANCY I

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

**Jacques OUVRARD**

---

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU TRANSPORT CHIMIQUE

D'ALLIAGES BINAIRES. LES REACTIONS AVEC L'IODE

DE SILICIURES DE LA PREMIERE SERIE DE TRANSITION.

---

Soutenue publiquement le juillet 1972 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury

|              |            |
|--------------|------------|
| MM. J. AUBRY | Président  |
| D. BALESDENT | Examineurs |
| B. ROQUES    |            |
| R. FRUCHART  | Invité     |





Digitized by the Internet Archive  
in 2026

[https://archive.org/details/IA41547401\\_0066](https://archive.org/details/IA41547401_0066)



# THESE

présentée à  
L'UNIVERSITE de NANCY I  
pour obtenir le grade de  
DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par  
**Jacques OUVRARD**

---

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU TRANSPORT CHIMIQUE  
D'ALLIAGES BINAIRES. LES REACTIONS AVEC L'IODE  
DE SILICIURES DE LA PREMIERE SERIE DE TRANSITION.

---

Soutenue publiquement le      juillet 1972 devant la Commission d'Examen  
Membres du Jury

|              |            |
|--------------|------------|
| MM. J. AUBRY | Président  |
| D. BALESDENT | Examineurs |
| B. ROQUES    |            |
| R. FRUCHART  | Invité     |



*A Monsieur le Professeur B. ROQUES*

*Hommage respectueux et reconnaissant*

*T*  
*R*



*A ma femme*

*A mon fils*

*Témoignage d'affection*

*A mes Parents*

*Témoignage d'affection et de reconnaissance*



## AVANT - PROPOS

*Les recherches qui font l'objet de cette étude ont été effectuées au Laboratoire de Chimie Minérale B de l'Université de NANCY I, sous la direction de Monsieur le Professeur B. ROQUES.*

*Il nous est particulièrement agréable d'assurer Monsieur le Professeur B. ROQUES de toute notre gratitude pour ses encouragements et la sympathie dont il a toujours su nous entourer. Nous lui devons beaucoup dans la réalisation du présent travail.*

*Qu'il nous soit permis également de remercier vivement Monsieur le Doyen J. AUBRY pour les conseils et l'intérêt constant qu'il nous a manifestés au cours de cette étude.*

*Nous exprimons notre gratitude à Monsieur le Professeur D. BALESDENT qui a eu l'amabilité de suivre notre travail malgré ses nombreuses occupations.*

*Nous remercions Monsieur R. FRUCHART d'avoir bien voulu nous parrainer auprès du C.N.R.S.. Nous regrettons vivement qu'il n'ait pu participer à notre jury de thèse et nous sommes reconnaissant à Monsieur SENATEUR de l'avoir remplacé.*

*Nous remercions également Monsieur HOURIEZ de l'aide qu'il ne nous a jamais ménagée.*

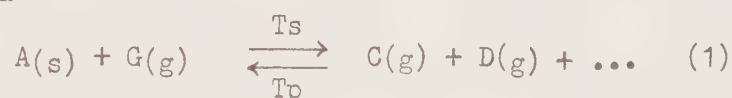
*Que Monsieur J. MALENGE et Madame J.C. DEVILLON trouvent ici l'expression de notre sincère reconnaissance pour le concours qu'ils nous ont apporté dans la réalisation de nos programmes de calcul.*

*Nous remercions Mesdames C. JOLY et P. LOUIS ainsi que le service de reproduction de l'Université de Nancy I, qui ont participé à l'impression de notre mémoire.*

*Nous tenons enfin à exprimer notre vive sympathie à tous nos collègues de laboratoires pour le soutien et l'amitié qu'ils nous ont toujours témoignés.*

## INTRODUCTION

On appelle réactions chimiques de transport, des réactions réversibles qui assurent le transport d'un corps solide par l'intermédiaire de composés gazeux formés sur place. Elles se produisent sous l'effet d'un gradient de température et peuvent alors être représentées par le schéma



Dans une enceinte non isotherme, le solide A, maintenu à une température  $T_s$  réagit avec la substance G pour former les composés C et D. Dans une autre zone à la température  $T_p$ , ces différents gaz ne sont plus en équilibre et c'est la réaction inverse qui se produit avec dépôt de A.

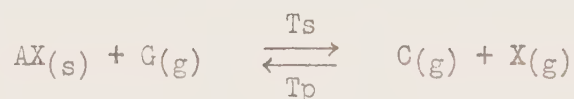
Les réactions de ce type ont un double intérêt :

- les produits déposés se présentent le plus souvent sous forme de monocristaux
- Les températures  $T_s$  et  $T_p$  sont très inférieures à celles que nécessiterait un transport physique comme la sublimation ou la distillation.

Elles ont également un effet de purification et cette qualité a été exploitée dans plusieurs procédés de fabrication de métaux très purs dont l'un au moins proposé par de Boer et Van - Arkel, est bien connu.

Les études fondamentales effectuées jusqu'ici concernent essentiellement le transfert de corps simples et c'est H. Schafer qui a apporté la contribution la plus importante dans ce domaine.

On sait également que certains composés comme oxydes, sulfures et sélénures métalliques peuvent être transportés suivant un processus



qui associe au transport de l'élément métallique par l'intermédiaire d'un composé gazeux C, celui de l'élément non métallique sous forme de vapeur.

Un troisième type de transport est celui d'alliages binaires  $\text{ApBq}$  dont les constituants réagissent simultanément avec le gaz G. Beaucoup moins bien connu que les deux premiers, il nous a paru constituer un sujet de recherche intéressant.

Comme support expérimental, nous avons choisi d'étudier les réactions avec l'iode de plusieurs métaux de la première série de transition : titane, vanadium, chrome et fer.

Ce choix nous a été dicté non seulement par des considéra-

tions d'ordre fondamental mais aussi par certains projets d'applications.

La raison décisive est que tous les constituants des siliciures que nous avons sélectionnés ont des réactivités suffisamment voisines avec l'iode pour que leurs transports puissent se produire simultanément, entre 500 et 1100 °C environ. Nos recherches avaient ainsi quelques chances de succès et elles pouvaient s'appuyer sur des bases relativement solides, compte tenu des données de la littérature sur les propriétés physiques et thermodynamiques des iodures.

D'autre part, nos essais de transport se sont orientés vers les siliciures en raison des deux applications qui étaient envisagées au laboratoire :

- la monocristallisation de plusieurs phases qui n'avaient jamais été préparées qu'à l'état de poudre ou qui n'avaient jamais pu être isolées par d'autres méthodes :  $V_6Si_5$ ,  $FeSi_{2\beta}$  en particulier,

- la réalisation par cémentation activée de revêtement de siliciures ternaires et quaternaires susceptibles de protéger le niobium et ses alliages contre la corrosion à chaud.

La première partie de notre travail a donc consisté en une étude bibliographique sur les systèmes M-Si et M - Si - I<sub>2</sub> que nous nous proposons d'examiner. Les principales informations à ce sujet et la description des conditions de transport font l'objet des trois premiers chapitres de ce mémoire.

Nous avons ensuite procédé à une étude expérimentale systématique et les résultats obtenus sont précisés et discutés dans le chapitre IV.

Dans les deux chapitres suivants, nous essayons de définir les réactions étudiées et nous proposons un mécanisme qui rend compte de nos résultats et qui permettrait éventuellement de prévoir ceux d'expériences analogues.

Enfin, dans une dernière partie, nous décrivons quelques préparations réalisées par transport chimique, qui montrent l'intérêt de cette méthode de cristallogénèse. Nous insistons plus particulièrement sur les problèmes que nous avons rencontrés dans la synthèse du siliciure  $V_6Si_5$ .

## CHAPITRE I

### LES COMPOSES ETUDIES

Nos essais de transport ont été réalisés sur des siliciures binaires de titane, de vanadium, de chrome et de fer.

Comme nous l'avons déjà signalé, la plupart de ces phases sont assez réfractaires.

#### I - 1 - Le système titane-silicium

Trois siliciures de titane sont connus depuis longtemps :  $\text{TiSi}_2$ ,  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ , et  $\text{TiSi}$  (1). Les températures de fusion des deux premiers ont été évaluées respectivement à  $1540^\circ\text{C}$  et  $2120^\circ\text{C}$ . Le monosiliciure se décompose péritectiquement à  $1760^\circ\text{C}$ .

Récemment, J. Nickl (2) a signalé l'existence de trois autres composés mais nous n'avons jamais réussi à les obtenir, ni par synthèse à partir des éléments, ni par réaction de transport :

- deux siliciures de formule  $\text{Ti}_5\text{Si}_4$  ont été découverts

Tableau 1 : Propriétés des siliciures de titane

| Formule chimique                                  | Système cristallin                   | Groupe d'espace                             | Paramètres en Å |                |                  | Références         |
|---------------------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------------|-----------------|----------------|------------------|--------------------|
| a                                                 | b                                    | c                                           |                 |                |                  |                    |
| TiSi <sub>2</sub>                                 | type TiSi <sub>2</sub>               | Fddd                                        | 8,236<br>8,257  | 4,776<br>4,802 | 8,523<br>8,557   | (5) (6)<br>(3)     |
| TiSi basse température                            |                                      | Cmmm                                        | 18,74           | 7,081          | 3,596            | (2)                |
| TiSi haute température                            | type FeB                             | Pnma                                        | 3,611<br>3,638  | 4,960<br>4,997 | 6,479<br>6,544   | (2) (2)<br>(7) (3) |
| Ti <sub>5</sub> Si <sub>4</sub> basse température | type Zr <sub>5</sub> Si <sub>4</sub> | P4 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> <sup>2</sup> | 6,713<br>7,133  |                | 12,171<br>12,977 | (2) (2)<br>(3)     |
| Ti <sub>5</sub> Si <sub>4</sub> haute température |                                      | Plmm                                        | 6,645           | 6,506          | 12,69            | (2)                |
| Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>                   | type Mn <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> | P6 <sub>3</sub> mc                          | 7,452           |                | 5,148            | (8) (1) (9)        |

lors d'expériences dans le système Ti-Cu-Si (4) ; d'après leur analyse à la microsonde électronique, il s'agit tout de même de phases binaires.

- il existerait également une variété de basse température du monosiliciure ; cette transformation qui reste mal définie se produirait vers 800°C.

Les données cristallographiques concernant l'ensemble de ces phases sont réunies dans le tableau 1.

Comme l'indique l'annexe 1, la connaissance incomplète des chaleurs de formation permet seulement de calculer les activités du titane et du silicium dans les domaines suivants :  $\text{TiSi}_2$ -Si ; TiSi-TiSi<sub>2</sub> (tableau 2).

| Domaine biphasé        | logarithme décimal de l'activité du titane | logarithme décimal de l'activité du silicium |
|------------------------|--------------------------------------------|----------------------------------------------|
| $\text{TiSi}_2$ -Si    | -7000/T                                    | 0                                            |
| TiSi-TiSi <sub>2</sub> | -6550/T                                    | -220/T                                       |

Tableau 2

## I - 2 - Le système vanadium-silicium

L'existence de trois siliciures  $\text{V}_3\text{Si}$ ,  $\text{V}_5\text{Si}_3$  et  $\text{VSi}_2$  est incontestable, de même que les données sur leurs structures cristal-

lines (tableau 3). Leurs températures de fusion sont respectivement voisines de 2050°C, 2150°C et 1750°C.

| Composé   | Système cristallin    | Groupe d'espace   | Réf. | Chaleurs de formation en Kcal/Mole | Réf. |
|-----------|-----------------------|-------------------|------|------------------------------------|------|
| $V_3Si$   | cubique type $Cr_3Si$ | $Pm\bar{3}m$      | 10   | $-27 \pm 9$                        | 13   |
| $V_5Si_3$ | quadratique           | $I \ 4/m\bar{c}m$ | 11   | $-96 \pm 46$                       |      |
| $VSi_2$   | hexagonal             | $P \ 6_222$       | 12   | $-75 \pm 21$                       |      |

Tableau 3

Les valeurs des enthalpies de formation signalées ci-dessus, dues à Golutvin (13), sont certainement fausses car elles conduisent à attribuer au vanadium une activité supérieure à l'unité dans  $V_5Si_3$ . En étudiant les réactions du vanadium et de ses siliciures avec la silice, Spear et Al (14) ont délimité les valeurs possibles des enthalpies de formation des composés  $V_5Si_3$  et  $VSi_2$  (tableau 4) ; toutefois, leurs estimations sont faites à partir des données de Golutvin sur  $V_3Si$  et d'un diagramme d'équilibre  $V - Si - O$ , qui nous paraît erroné.

| Composé   | Chaleurs de formation en Kcal/mole     |
|-----------|----------------------------------------|
| $VSi_2$   | $-66 \pm 20 < \Delta H_f < -45 \pm 15$ |
| $V_5Si_3$ | $-36 \pm 9 < \Delta H_f < -9 \pm 3$    |

Tableau 4

Ainsi, faute de données suffisamment précises, le calcul des activités du vanadium et du silicium devient impossible sur toute l'étendue de ce système binaire.

Par ailleurs, R. Fruchart et Al (16) ont décelé l'existence d'un quatrième composé de formule  $V_6Si_5$  et ils ont récemment établi sa structure (17). Les problèmes posés par la formation de cette phase ont retenu notre attention et leur étude fait l'objet d'un chapitre de ce mémoire.

### I - 3 - Le système chrome-silicium

Quatre siliciures sont connus :  $CrSi_2$  -  $CrSi$  -  $Cr_5Si_3$  et  $Cr_3Si$ . Quelques propriétés de ces composés sont réunies dans le tableau 5.

| Composés   | Système cristallin | Groupe d'espace | température de fusion en °C | Réf. | Chaleurs de formation en Kcal/mole | Réf. |
|------------|--------------------|-----------------|-----------------------------|------|------------------------------------|------|
| $CrSi_2$   | hexagonal          | $P6_222$        | 1550                        | 19   | -29                                | 21   |
| $CrSi$     | cubique            | $P2_13$         | 1600                        | 19   | -26                                | 21   |
| $Cr_5Si_3$ | tétragonal         | $I4_1/mcm$      | 1600                        | 19   | -77                                | 22   |
| $Cr_3Si$   | cubique            | $Pm\bar{3}n$    | 1730                        | 19   | -33                                | 20   |

Tableau 5

Les chaleurs de formation citées conduisent à une

incohérence dans les variations des activités entre les domaines à deux phases  $\text{CrSi}-\text{Cr}_5\text{Si}_3$  et  $\text{CrSi}-\text{CrSi}_2$  (tableau 6).

| nomme biphasé                        | logarithme décimal de l'activité du chrome | logarithme décimal de l'activité du silicium |
|--------------------------------------|--------------------------------------------|----------------------------------------------|
| $\text{CrSi}_2-\text{Si}$            | $- 6200/T$                                 | 0                                            |
| $\text{CrSi}-\text{CrSi}_2$          | $- 2000/T$                                 | $- 2230/T$                                   |
| $\text{CrSi}-\text{Cr}_5\text{Si}_3$ | $- 2450/T$                                 | $- 1600/T$                                   |

Tableau 6

#### I - 4 - Le système fer-silicium

De nombreux travaux ont été consacrés au système binaire fer-silicium. Les résultats les plus récents (23) ont conduit au tracé du diagramme de la figure 1. On distingue plusieurs phases dont l'existence est bien établie :

- les disiliciures  $\text{FeSi}_{2\beta}$  et  $\text{FeSi}_{2\alpha}$
- le monosiliciure  $\text{FeSi}$
- la phase  $\eta$  ou  $\text{Fe}_5\text{Si}_3$

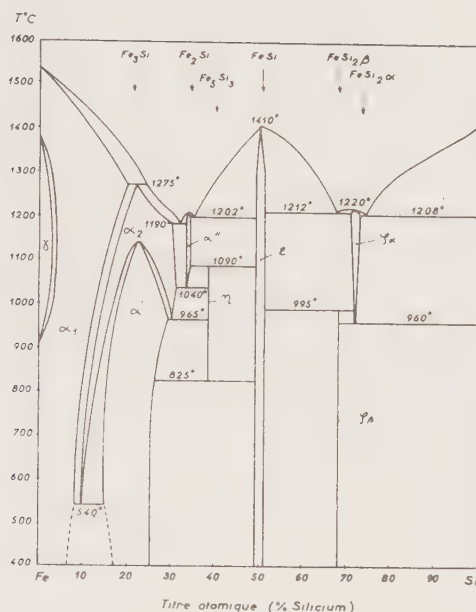


Figure 1 : le diagramme fer-silicium

Par contre, l'existence du siliciure  $\text{Fe}_2\text{Si}$  est incertaine, ainsi que les transformations figurées dans le domaine des solutions solides  $\text{Fe}_\alpha\text{-Si}$ . Les phases  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ , et  $\alpha'$  se différencient par leur degré d'ordre, et la dernière d'entre elles,  $\alpha'$  est souvent désignée par la formule  $\text{Fe}_3\text{Si}$  qui correspond à une surstructure parfaite.

Quelques propriétés de ces différents siliciures de fer sont rassemblés dans le tableau 7.

Les activités du fer et du silicium dans les domaines  $\text{Fe}_3\text{Si} - \text{FeSi}$ ,  $\text{FeSi} - \text{FeSi}_2$  et  $\text{FeSi}_2 - \text{Si}$  ont pu être calculées avec une

Tableau 7 : Quelques propriétés des siliciures de fer

| Composés                 | Système cristallin | Groupe d'espace                             | Réf.  | Chaleurs de formation en Kcal/mole | Réf. |
|--------------------------|--------------------|---------------------------------------------|-------|------------------------------------|------|
| $\text{Fe}_3\text{Si}$   | cubique            | $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$                  | 24-25 | - 22,4                             | 27   |
| $\text{Fe}_2\text{Si}$   | cubique            | ?                                           | 25-26 | ?                                  |      |
| $\text{Fe}_5\text{Si}_3$ | hexagonal          | $\text{P}\bar{6}/3\text{m}\text{c}\text{n}$ | 28-29 | - 18                               |      |
| $\text{FeSi}$            | cubique            | $\text{P}2_13$                              | 30    | - 17,6                             | 27   |
| $\text{FeSi}_{2\beta}$   | orthorhombique     | $\text{Cmca}$                               | 31    | - 19,4                             | 27   |
| $\text{FeSi}_{2\alpha}$  | quadratique        | $\text{P}4/\text{mmm}$                      | 32-33 | - 31                               | 27   |

assez bonne précision entre 600°C et 850°C (annexe 1) ; les valeurs obtenues sont regroupées dans le tableau 8.

| température en °C | Alliages biphasés                    | Activités           |                   |
|-------------------|--------------------------------------|---------------------|-------------------|
|                   |                                      | du Fer              | du silicium       |
| 750               | $\text{Fe}_3\text{Si} - \text{FeSi}$ | 0,17                | $10^{-3}$         |
|                   | $\text{FeSi} - \text{FeSi}_2$        | $9 \cdot 10^{-4}$   | 0,3               |
|                   | $\text{FeSi}_2 - \text{Si}$          | $6 \cdot 10^{-4}$   | 1                 |
| 825               | $\text{Fe}_3\text{Si} - \text{FeSi}$ | 02                  | $3 \cdot 10^{-3}$ |
|                   | $\text{FeSi} - \text{FeSi}_2$        | $1,6 \cdot 10^{-3}$ | 0,24              |
|                   | $\text{FeSi}_2 - \text{Si}$          | $1,5 \cdot 10^{-3}$ | 1                 |

Tableau 8

Quelques valeurs d'activités du fer et du silicium dans le binaire Fe-Si



## CHAPITRE II

### MODE OPERATOIRE

Tous nos essais de transport chimique sont réalisés dans une ampoule de quartz analogue à celle représentée par la figure 2. Nous appelons source, la zone contenant l'échantillon d'alliage traité, et puits, la zone de dépôt ; les températures de la source sont désignées respectivement par  $T_s$  et  $T_p$ .



Figure 2 : schéma d'une ampoule utilisée pour des essais de transport chimique.

### II - 1 - Préparation des siliciures

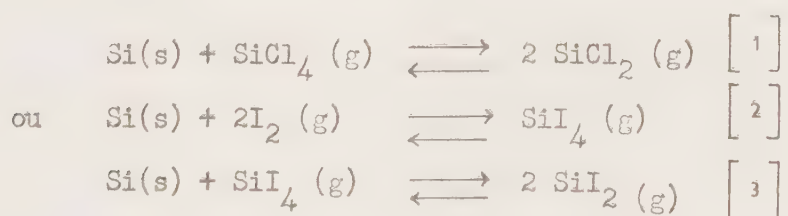
La plupart des siliciures utilisés peuvent être obtenus

par homogénéisation à l'état solide ou par fusion de mélanges stoechiométriques de métal et de silicium.

Nous avons préféré cependant la méthode de siliciuration activée qui est couramment appliquée au laboratoire. En effet, la siliciuration des métaux est généralement beaucoup plus rapide lorsqu'elle est réalisée par l'intermédiaire d'halogénures gazeux formés par réaction entre le silicium et un agent activant tel que le tétrachlorure de silicium ou l'iode.

Cette technique est maintenant bien connue (31,34) ; nous rappellerons seulement son principe.

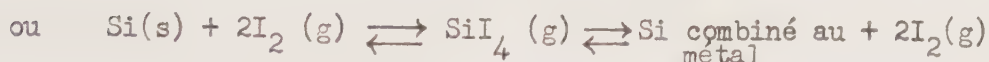
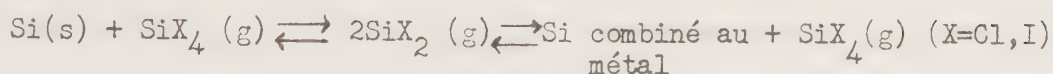
Les systèmes solides-gaz résultant de la réaction du silicium avec son tétrachlorure ou avec l'iode sont déterminés par les équilibres suivants :



Si un métal susceptible de s'unir au silicium est introduit dans l'un ou l'autre des systèmes, l'abaissement de l'activité du métalloïde sous forme de siliciure déplace les équilibres [1] , [2] et [3].

Dans un système isotherme : métal - silicium - tétrachlorure de silicium ou iode, il se produit donc des réactions qui

assurent le transport du silicium sur le métal telles que :



Il en résulte que l'homogénéisation des mélanges pulvérulents de métaux et de silicium est beaucoup plus facilement réalisée en présence d'un halogène qu'en atmosphère inerte.

En système fermé, il suffit d'introduire une faible quantité d'agent activant puisque celui-ci est continuellement régénéré.

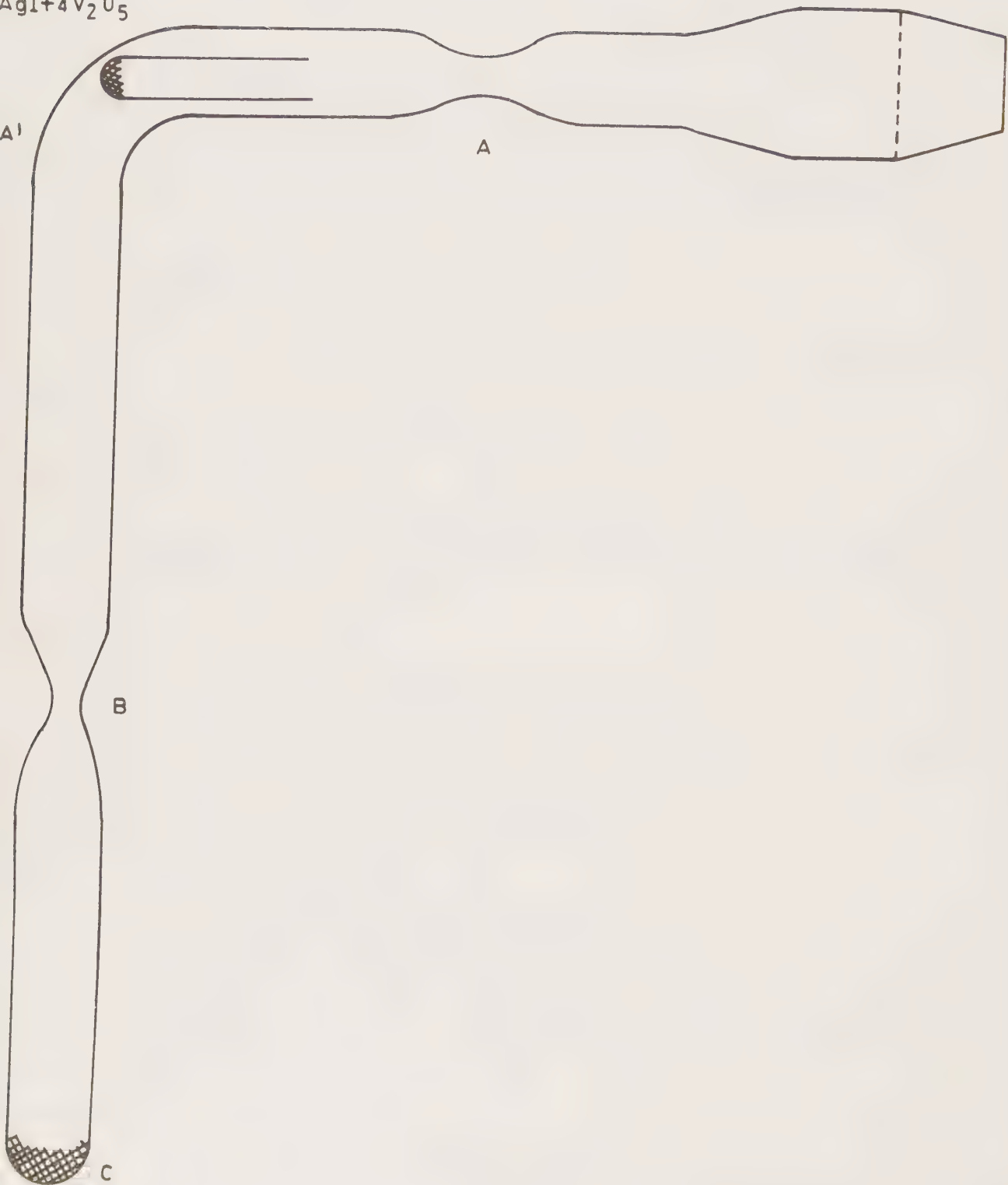
L'efficacité de cette méthode a été vérifiée avec succès dans la siliciuration des métaux étudiés : titane, vanadium, chrome et fer. Le dispositif expérimental a déjà été largement décrit (34 - 31).

Le mode d'introduction du métal varie selon le cas : alors que vanadium, chrome et fer pulvérulents sont intimement mélangés avec la quantité stoechiométrique correspondante de silicium, le titane est introduit sous forme d'hydruure (35). Celui-ci est décomposé thermiquement in situ et le mélange titane-silicium formé est homogénéisé comme précédemment, grâce au transport chimique du silicium par son dichlorure. Ce procédé nous est imposé car l'emploi de grains et d'éponge de titane conduit, du fait de leur taille (50 à 100  $\mu$ ), à des réactions souvent incomplètes.

## II - 2 - Introduction de l'agent de transport

L'introduction de l'iode dans les ampoules de transport

$\text{AgI} + 4\text{V}_2\text{O}_5$



VIDE

Figure 3

se fait à l'aide du dispositif schématisé sur la figure 3 et utilise la réaction de décomposition quantitative du mélange  $\text{AgI} - 4\text{V}_2\text{O}_5$  (36) .

L'échantillon de siliciure est placé en C et subit d'abord un dégazage jusqu'à une température voisine de  $200^\circ\text{C}$ . Un scellement est ensuite effectué en A et la partie AA' est placée dans un four maintenu à  $550^\circ\text{C}$  ; le mélange  $\text{AgI} - 4\text{V}_2\text{O}_5$  qui s'y trouve libère son iode et celui-ci est piégé dans la partie BC du tube qui est scellée une fois la réaction terminée.

Le choix de la prise d'essai de mélange définit donc la masse d'iode introduite dans l'ampoule. Après avoir évalué le volume de celle-ci, il est facile d'en déduire le nombre  $n_0$  de moles de l'agent de transport par unité de volume.

### II - 3 - Le four à gradient

Le transport chimique se déroule ensuite dans un four à cinq enroulements de kantal munis de shunts. On peut ainsi ajuster la puissance calorifique fournie par chaque élément chauffant et obtenir le gradient de température souhaité. Ce dernier a en général l'allure indiquée à la figure 4.

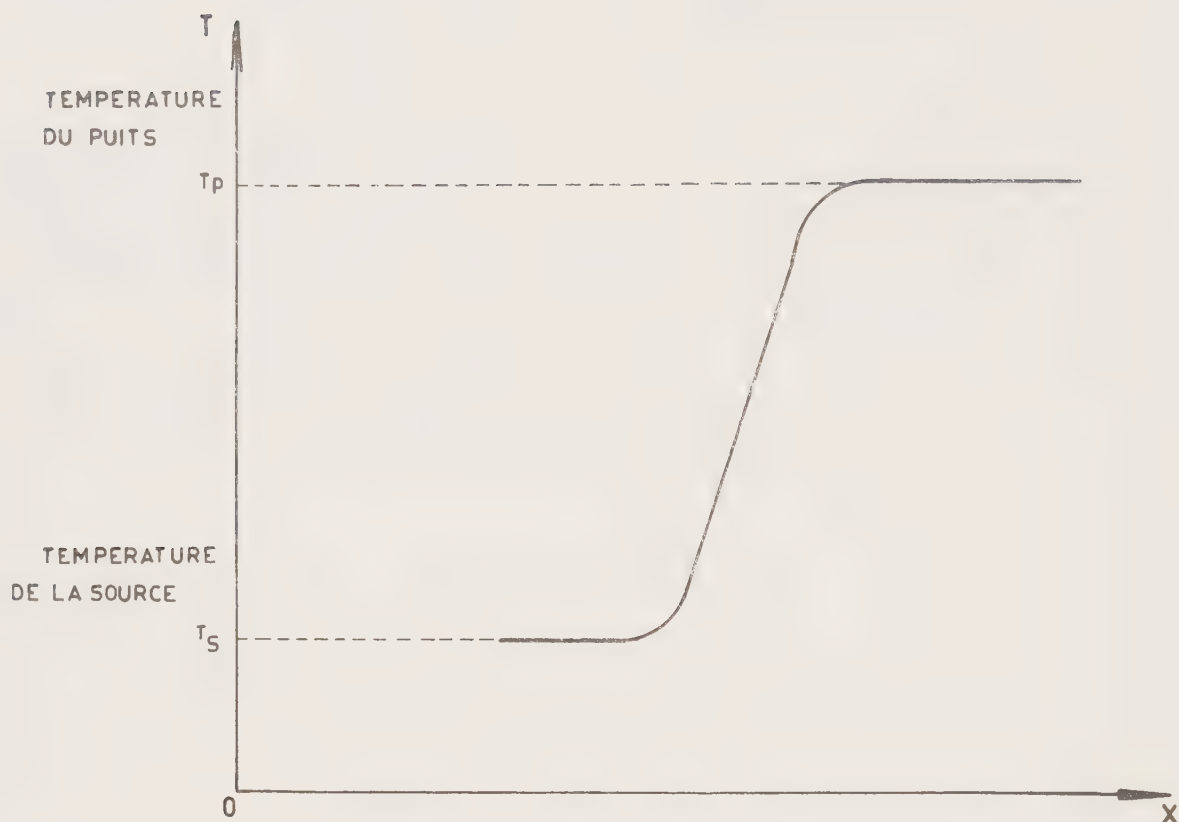


Figure 4 : allure des gradients de température employés

La température maximale d'utilisation est de l'ordre de  $1050^{\circ}\text{C}$  ; elle est suffisante pour les réactions étudiées.

#### II - 4 - Contrôle des préparations et des produits transportés

Les alliages traités et les produits de transport sont soumis systématiquement à une analyse de phases par diffraction X.

Ce contrôle est complété par une analyse chimique lorsqu'une détermination précise de la composition est nécessaire

en particulier dans le cas du monosiliciure de fer.



## CHAPITRE III

### LE TRANSPORT CHIMIQUE D'UN ELEMENT PAR REACTION

#### AVEC L'IODE

Comme nous le verrons par la suite, le transport chimique de binaires  $ApBq$  par l'intermédiaire d'iodures gazeux, dépend pour une large part de celui de chacun de leurs constituants. C'est pourquoi, il nous a paru utile de rappeler brièvement les principes qui gouvernent le transfert d'éléments ainsi que les données relatives au dépôt du silicium, du titane, du vanadium, du chrome et du fer par réaction avec l'iode. Nous serons, en effet, amenés à les utiliser dans l'examen des possibilités de transport des siliciures  $MxSi_y$  ( $M = Ti, V, Cr, Fe$ ).

#### III - 1 - Influence de la température et de la pression d'iode sur le transport chimique d'un élément A

Tout phénomène de transport chimique repose sur le déplacement des équilibres solide-gaz susceptibles de se former dans l'enceinte réactionnelle. Pour choisir les paramètres thermodynamiques

(pression et température) qui conviennent le mieux au transport d'un élément A par réaction avec l'iode, il faut donc connaître le système A-I<sub>2</sub>.

Pour simplifier, la plupart des auteurs assimilent l'ampoule de transport à un système bitherme composé de deux enceintes isothermes S et P (figure 5) ; ils admettent de plus que les solides et les gaz présents dans chacune de ces enceintes sont en équilibre.

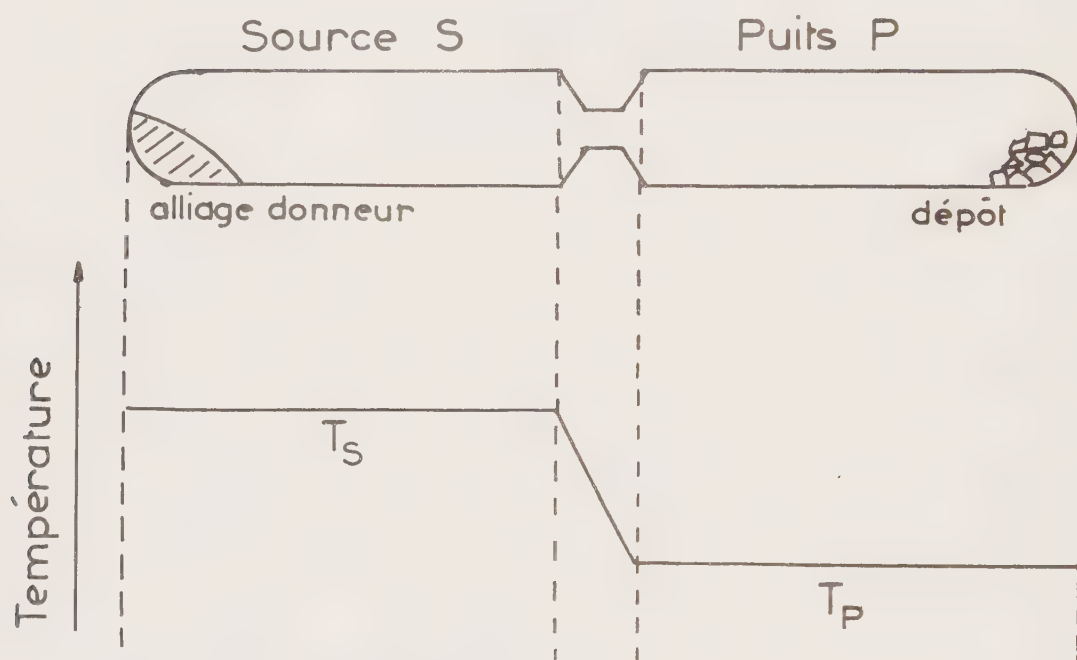


Schéma des ampoules de transport

Figure 5

Pour choisir les conditions de transport d'un élément A par réaction avec l'iode, il suffit donc de connaître l'influence de la température et de la pression d'iode sur le système A-I<sub>2</sub>.

### III - 1 - 1 - Influence de la température

Deux cas sont à considérer suivant que le transport chimique de l'élément A est dû à une ou à plusieurs réactions réversibles ayant des effets thermiques opposés ou non.

#### III - 1 - 1 - 1 - Le transport chimique de A est assuré par une ou par plusieurs réactions dont les enthalpies sont de même signe

Il y a deux types de réaction de transport :



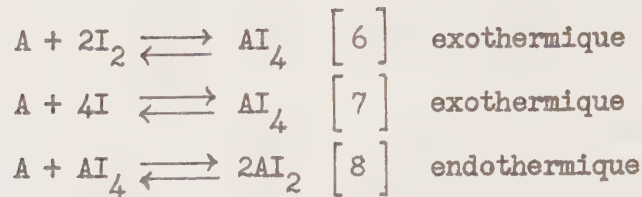
Selon le signe des enthalpies, les lois de modération de Le Chatelier indiquent le sens du gradient de température qui permettra le dépôt du corps A. On choisit alors les températures  $T_s$  et  $T_p$  dans le domaine où les équilibres  $[4]$  et  $[5]$  ne sont pas trop déplacés ni dans un sens ni dans l'autre.

#### III - 1 - 1 - 2 - Le transport chimique de A est assuré par plusieurs équilibres ayant des enthalpies de signes contraires

Dans ce cas, les lois de Van't Hoff ne suffisent plus à déterminer le gradient convenable.

H. Schäfer (37) a proposé une méthode que nous exposerons dans un cas particulier fréquemment rencontré dans notre étude.

Considérons, par exemple, les équilibres [6], [7] et [8] :



Pour mesurer la compétition qui se produit dans un tel système, H. Schäfer utilise la variable  $P^*$  définie par la relation :

$$P^* = \frac{1}{2} (P_{\text{AI}_2} - P_{\text{I}_2} - 1/2 P_{\text{I}})$$

$P^*$  représente la quantité d'élément A présent en phase gazeuse et susceptible de se déposer si toutes les réactions écrites ci-dessus étaient totales. Considérons en effet, à la température T, un certain volume V d'un mélange gazeux susceptible de déposer, par des réactions de transport, un nombre  $n^*$  d'atomes de l'élément A. La pression  $P^* = n^* \frac{RT}{V}$  est la pression fictive de l'élément A qui donnerait, par condensation, le même nombre  $n^*$  d'atomes que précédemment. Le transfert de matière doit se produire vers les zones où la grandeur  $P^*$  possède une moindre valeur.

Le représentation des variations de  $P^*$  en fonction de la température pour une valeur de la pression totale permet donc de conclure si le transport est possible dans les conditions opératoires adoptées. Il suffit pour cela de vérifier si le gradient de  $P^*$  a un signe convenable entre la source et le puits.

A ce sujet, H. Schafer et Al (55) ont montré que les

courbes  $P^* = f(P)$  présentent un minimum ou un maximum suivant que la réaction prédominante à basse température est exo ou endothermique. La figure 6 illustre cette remarque. Elle montre que le sens du transport peut être différent suivant les températures extrêmes choisies ; par exemple, un transport se produira aussi bien entre  $T_1$  et  $T_3$  ( $T_1 < T_3$ ) qu'entre  $T_2$  et  $T_1$  ( $T_2 > T_1$ ) (figure 6b)

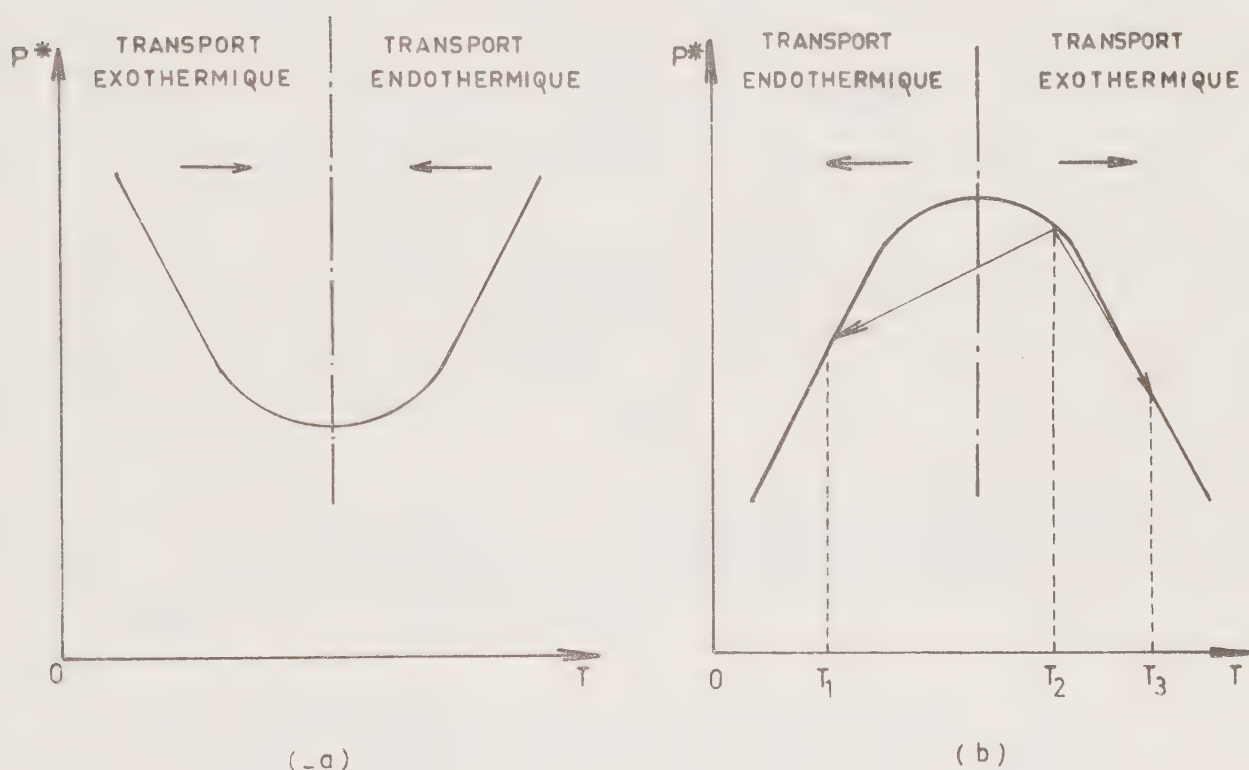
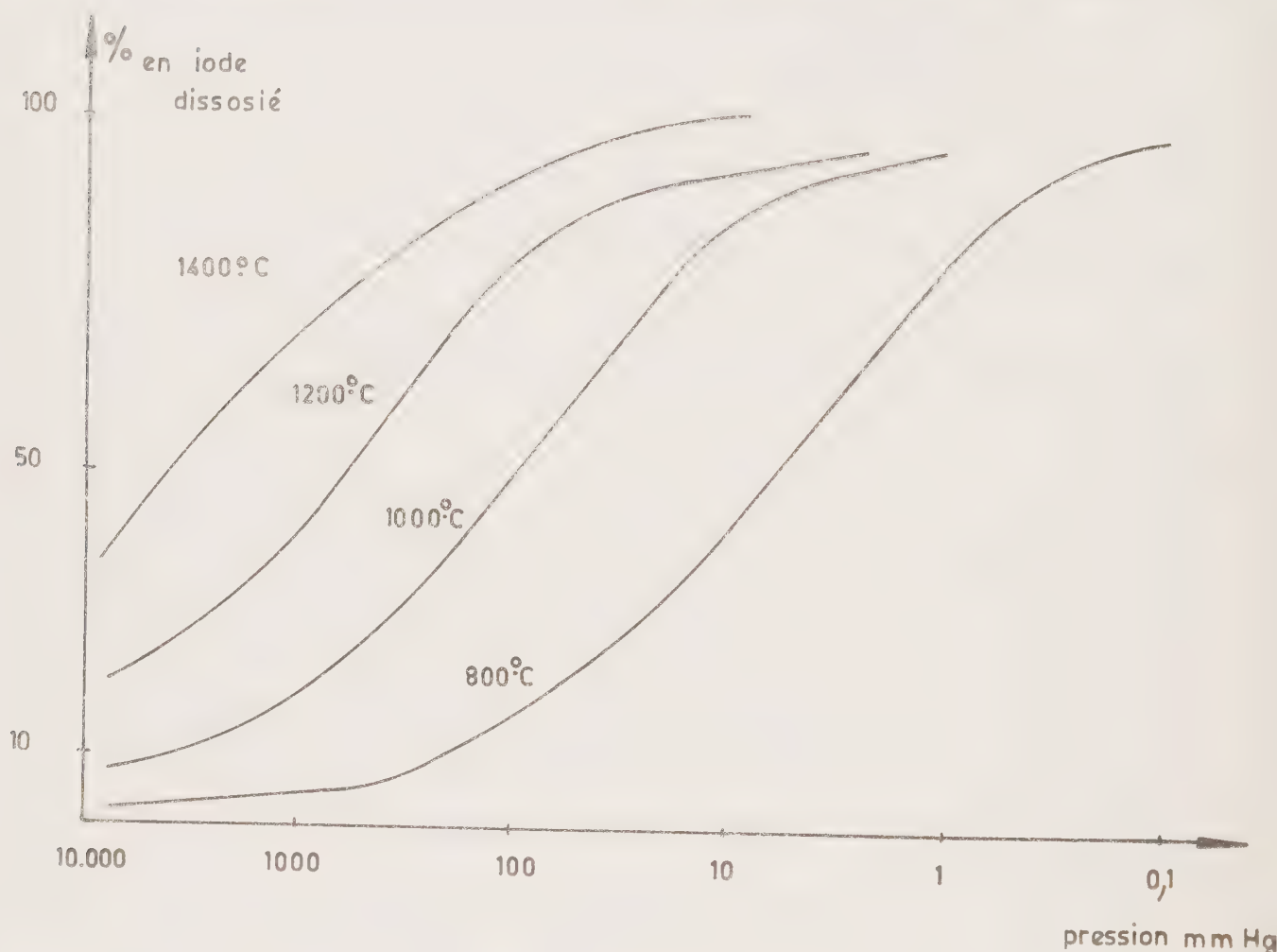


Figure 6

### III - 1 - 2 Influence de la pression

Beaucoup d'équilibres à l'origine d'un processus de transport chimique se font avec variation du nombre de molécules gazeuses (39). Ils sont donc sensibles à la pression qui règne dans

l'enceinte réactionnelle. En outre, la dissociation thermique de l'iode renforce ce caractère. En effet, comme le montre la figure 7, cette molécule se dissocie facilement quand la température augmente (40)

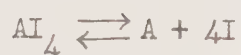


Dissociation de l'iode en fonction de la température et de la pression

Figure 7

La variation du nombre de molécules gazeuses de la réaction solide-gaz s'en trouve modifiée et les effets de la pression peuvent être beaucoup plus marqués. Il faut donc tenir compte de la formation d'iode atomique, en particulier dans les équilibres de

dissociation thermique des tétraiodures :



Deux cas peuvent également se présenter suivant que le transport de A est assuré par une ou plusieurs réactions dont les enthalpies sont ou non de même signe.

III - 1 - 2 - 1 - Le transport de A est dû à une ou à plusieurs réactions dont les enthalpies sont de même signe

Les lois du déplacement de l'équilibre suffisent à déterminer l'influence de la pression sur le transport de l'élément considéré.

III - 1 - 2 - 2 - Le transport de A est dû à plusieurs réactions réversibles ayant des effets thermiques opposés

Reprenons l'exemple des réactions [6] [7] et [8]. La définition du paramètre  $P^*$  ainsi que sa signification demeurent inchangées. Il suffit donc de tracer les courbes  $P^* = f(P)$  pour une série de valeurs de la température et là encore, le gradient de  $P^*$  entre source et puits permet de conclure si le transport est possible dans les conditions opératoires adoptées.

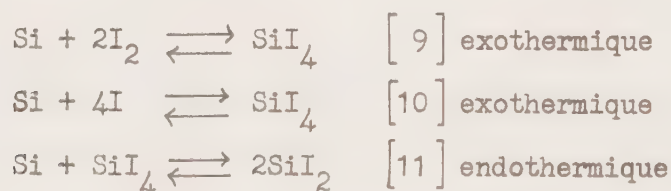
Nous illustrerons ces considérations au paragraphe suivant.

### III - 2 - Possibilités de transport du silicium, du titane, du vanadium, du chrome, du fer par réaction avec l'iode .

A l'annexe 2, les systèmes eux-mêmes seront plus longuement exposés, ainsi que les caractéristiques thermodynamiques des différents équilibres cités ci-après. Nous nous bornerons à donner ici les résultats essentiels.

#### III - 2 - 1 - Le système Si-I<sub>2</sub>

Le système silicium-iode illustre parfaitement les considérations développées au paragraphe III - 1. Au dessus de 600°C (42), deux iodures gazeux, SiI<sub>4</sub> et SiI<sub>2</sub>, se forment suivant les équilibres :



l'expression du paramètre P\* est donc

$$P^* = \frac{1}{2} (P_{\text{SiI}_2} - P_{\text{I}_2} - 1/2 P_{\text{I}})$$

ses variations en fonction de la température et de la pression sont respectivement représentées sur les figures 8 et 9. Ces dernières montrent que le sens du transport peut être modifié en jouant sur la température et sur la pression.

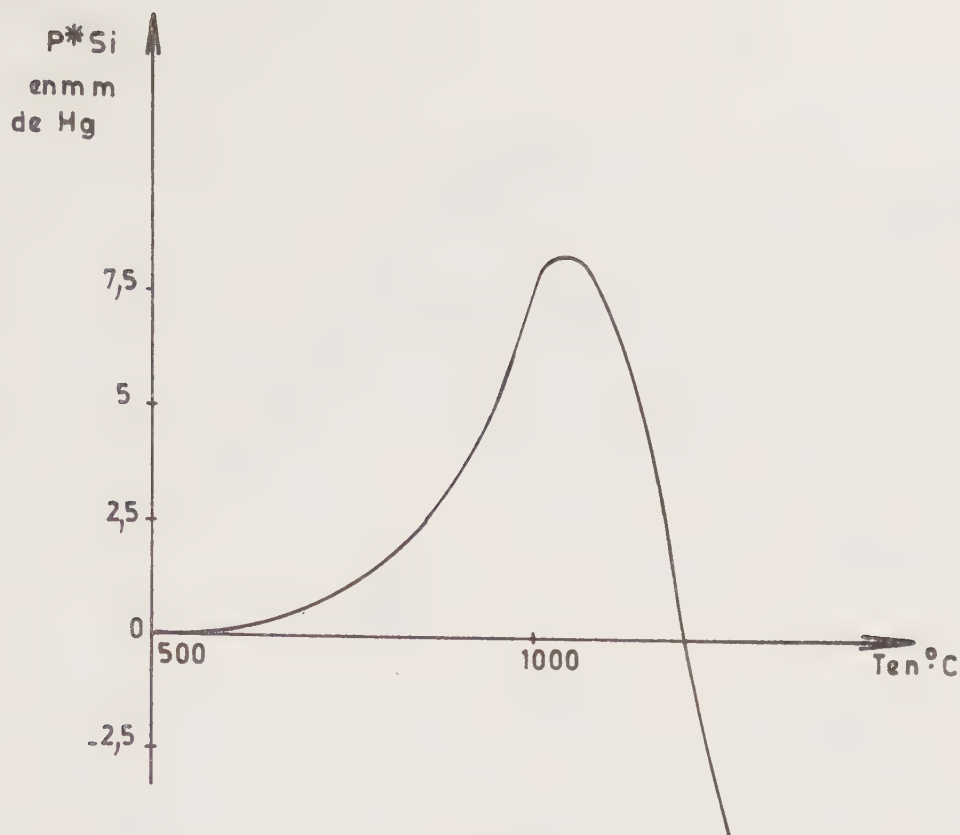


Figure 8  
Influence de la température sur les possibilités de transport  
du silicium ( $P$  totale = 79 torrs)

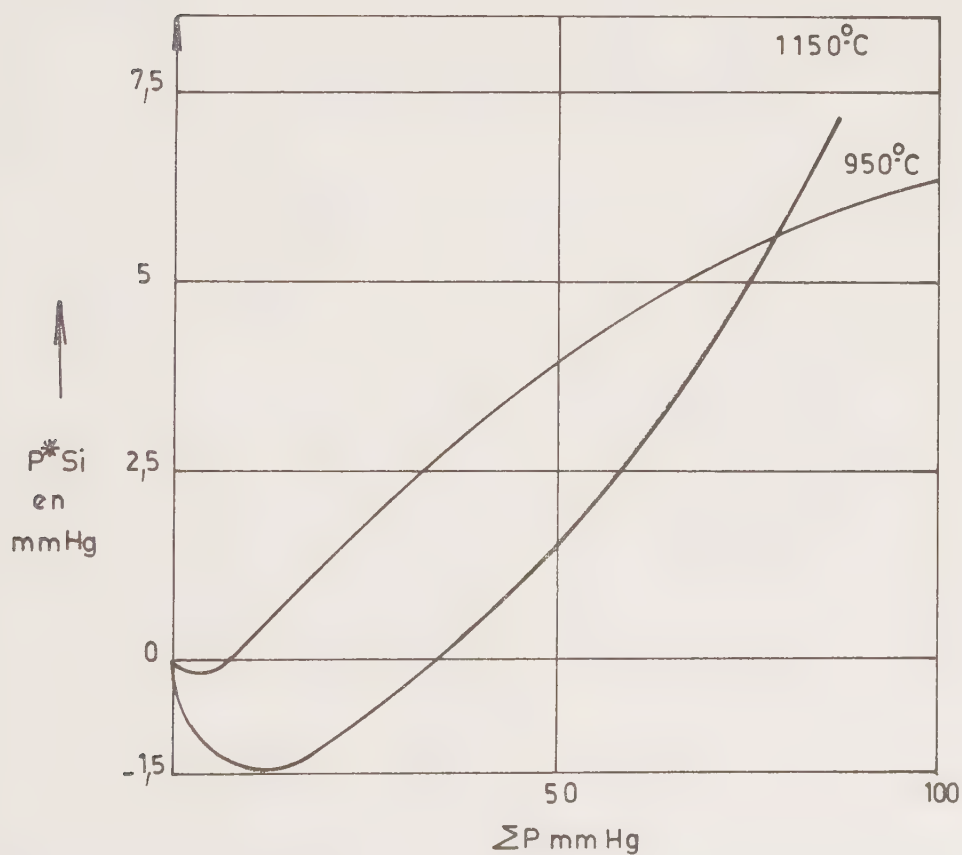


Figure 9  
Influence de la pression sur les possibilités de transport  
du silicium

Ainsi, le transport doit avoir lieu dans le gradient  $950^{\circ}\text{C} \longrightarrow 1150^{\circ}\text{C}$  si la pression est inférieure à 79 torrs car les réactions [9] et [10] sont prépondérantes. A pression plus élevée, la réaction endothermique [11] l'emporte et le transport doit se produire dans le gradient inverse. On définit de ce fait une pression d'inversion que H. Schäfer a mesurée (42) ; la valeur expérimentale concorde avec la valeur prévue (79 torrs).

### III - 2 - 2 - Le système Ti-I<sub>2</sub>

Le système titane-iode est comparable au précédent puisqu'à température supérieure à  $800^{\circ}\text{C}$ , il présente un tétra et un diiodure (43) formés par des processus analogues aux réactions [9], [10] et [11]. A basse pression, le titane est transporté dans un gradient  $800 - 1100^{\circ}\text{C}$  (44). Comme le montre la figure 10, le sens du transport peut être modifié en fonction de la température.

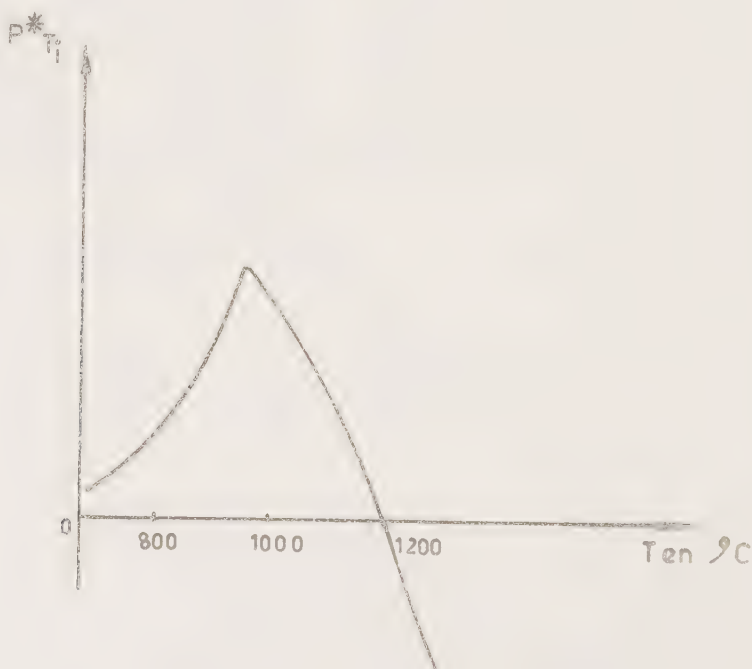
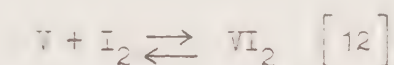


Figure 10

Influence de la température sur les possibilités de transport du titane ( $P \text{ totale} = 20 \text{ torrs}$ )

### III -2- 3 Le Système V-I<sub>2</sub>

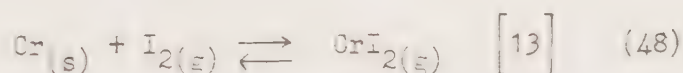
Le vanadium forme quatre iodures : VI<sub>5</sub>, VI<sub>4</sub>, VI<sub>3</sub> et VI<sub>2</sub> (45). Cependant, les trois premiers sont instables, soit thermiquement, soit en présence d'un excès de métal (46). Ainsi, seul le diiodure paraît susceptible d'assurer un transport suivant la réaction :



celle-ci étant exothermique, le transport du vanadium a lieu vers des zones plus chaudes que la source. Un gradient 800 - 1200°C a été utilisé dans la préparation de ce métal par le procédé Boer-Van-Arkel (47).

### III - 2 - 4 - Le système Cr-I<sub>2</sub>

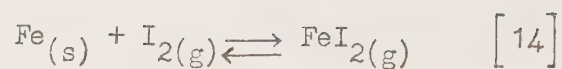
Le système Cr-I<sub>2</sub> est analogue au précédent : le transport du chrome est dû à l'équilibre



et a lieu dans un gradient 800°C - 1100°C (49).

### III - 2 - 5- Le système Fe-I<sub>2</sub>

Il existe plusieurs iodures de fer : FeI<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>I<sub>6</sub> et FeI<sub>2</sub> (50), mais l'étude faite à l'annexe 2 montre que seul l'équilibre :



doit être pris en considération. Celui-ci étant exothermique, le transport a lieu vers des zones plus chaudes que la source. Le procédé Van-Arkel appliqué à ce métal utilise le gradient  $500^{\circ}\text{C} \longrightarrow 1100^{\circ}\text{C}$  (51).

## CHAPITRE IV

### ETUDE DU TRANSPORT DE BINAIRES $A_pB_q$ PAR REACTION AVEC L'IODE APPLICATION AU CAS DES SILICIURES de TITANE, de VANADIUM, de CHROME et de FER

D'après les renseignements bibliographiques, il est peu probable que des iodures ternaires puissent jouer un rôle important dans le transport des siliciures étudiés. Les iodures ternaires gazeux sont très rares car ces composés sont peu stables (41) et aucun n'a été signalé dans les systèmes constitués par le silicium, les métaux de transition et l'iode.

Ainsi, nous pouvons admettre que le transport des siliciures est assuré par l'association des réactions qui se produisent entre l'iode et chacun de leurs constituants, silicium et métal, affectés de leur activité thermodynamique.

Ces activités constituent un paramètre supplémentaire et leurs valeurs déterminent les conditions de transport au même titre que le gradient de température et que la quantité d'iode. Le choix de

la composition de l'alliage traité mérite donc un examen préalable.

Par ailleurs, nous serons amené à considérer l'influence du mode de transfert des gaz entre la source et le puits. Celui-ci ne contrôle que la vitesse de dépôt d'un élément mais, en système binaire, il peut aussi déterminer la composition des phases transportées. Le rôle de ce nouveau paramètre sera discuté ultérieurement.

#### IV - 1 - Choix des paramètres thermodynamiques : pression, température, composition

Pour que les résultats d'un essai de transport soient significatifs, il faut que les trois paramètres : gradient de température, quantité d'iode, et activités des constituants de l'alliage soient bien définis et fixés dans le temps.

##### IV - 1 - 1 - Choix des températures $T_s$ et $T_p$ et de la quantité $n_0$ d'iode introduit

L'existence d'iodures ternaires étant écartée, les températures  $T_s$  et  $T_p$  sont choisies en fonction des données relatives au transport de chacun des deux constituants A et B de l'alliage binaire considéré.

Nous avons vu au paragraphe III - 2 que les transports chimiques du silicium, du titane, du vanadium, du chrome ou du fer se produisent, par réaction avec l'iode, à des températures comprises

entre 800°C et 1100°C. Il est donc permis d'espérer que leurs associations assurent également le transfert des siliciures de chacun de ces quatre métaux. Compte-tenu des propriétés du vanadium, du chrome et du fer, le transport de leurs siliciures s'effectue probablement vers une zone plus chaude que la source. Par contre, le sens du transport des siliciures de titane doit pouvoir s'inverser en fonction de la concentration en iode.

Il est donc intéressant d'examiner l'influence de ce paramètre. Notons que ses variations se trouvent limitées par la surpression que la paroi des ampoules de silice peut supporter. La pression à l'intérieur des ampoules peut en effet difficilement dépasser 1,5 à 2 atmosphères.

#### IV - 1 - 2 - Choix de l'alliage initialement placé à la source

Considérons une expérience où la source contient une phase de composition ApBq. Contrairement à une idée très répandue, il n'est absolument pas obligatoire que cette composition se trouve inchangée dans le dépôt au puits. Le plus souvent, le dépôt est constitué de la même phase avec une composition différente ou même d'un autre composé du système binaire. Ce cas a d'ailleurs été rencontré au laboratoire dans l'étude du transport des germaniures de fer (38), ce qu'illustre le tableau 9.

| alliage<br>initial            | Ts en °C | Tp en °C | $n_0$ d'I <sub>2</sub><br>$\times 10^{-6}$ mole/cm <sup>3</sup> | produit<br>transporté |
|-------------------------------|----------|----------|-----------------------------------------------------------------|-----------------------|
| FeGe B20                      | 500      | 460      | 15                                                              | Ge                    |
| FeGe B35                      | 640      | 600      | 15                                                              | Ge                    |
| FeGe B35                      | 740      | 700      | 15                                                              | FeGe <sub>2</sub>     |
| Fe <sub>2</sub> Ge ( $\eta$ ) | 640      | 600      | 15                                                              | FeGe                  |

Tableau 9

Ainsi, la composition évolue nécessairement à la source en fonction de l'avancement de la réaction, et il s'en suit une évolution de la composition au puits ; le système est donc mal défini et difficile à contrôler rationnellement même s'il fournit les cristaux cherchés.

Pour fixer les conditions de transport, il est plus indiqué de placer à la source un alliage biphasé. Dans ce cas, les activités des deux constituants restent constantes, leurs valeurs déterminent totalement la composition de la phase gazeuse dans l'enceinte S dès qu'il y règne un équilibre solide-gaz. Etant donnée la lenteur du transport dans nos essais, cette hypothèse est probablement vérifiée à la source comme au puits.

Afin de préparer par transport chimique une phase donnée, on a donc intérêt à explorer systématiquement tous les domaines biphasés du binaire considéré ; la lecture des résultats permet alors de choisir la composition convenable.

Tableau 10

## Le Transport chimique des siliciures de titane

| Alliage<br>placé à la<br>source | durée<br>des<br>essais | Gradient de<br>température |          | $\cdot n_{\text{OI}_2}$ en<br>$10^{-6}$ moles/cm <sup>3</sup> | produit<br>transporté | produit<br>restant à la<br>source |
|---------------------------------|------------------------|----------------------------|----------|---------------------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------------------|
|                                 |                        | Ts en °C                   | Tp en °C |                                                               |                       |                                   |
| TiSi <sub>2</sub> -Si           | 7 j.                   | 900                        | 1000     | 25 à 50                                                       | TiSi <sub>2</sub>     | TiSi <sub>2</sub> -Si             |
|                                 |                        | 1000                       | 900      | 50 à 100                                                      | néant                 | TiSi <sub>2</sub> -Si             |
|                                 |                        | 840                        | 920      | 2 à 40                                                        | TiSi <sub>2</sub>     | TiSi <sub>2</sub> -Si             |
|                                 |                        | 920                        | 840      | > 50                                                          | néant                 | TiSi <sub>2</sub> -Si             |
|                                 |                        | 790                        | 925      | 5                                                             | TiSi <sub>2</sub>     | TiSi <sub>2</sub> -Si             |
|                                 |                        | 790                        | 925      | 15                                                            | TiSi <sub>2</sub>     | TiSi <sub>2</sub> -Si             |
|                                 |                        | 740                        | 875      | 5                                                             | TiSi <sub>2</sub>     | TiSi <sub>2</sub> -Si             |
|                                 |                        | 740                        | 875      | 15                                                            | TiSi <sub>2</sub>     | TiSi <sub>2</sub> -Si             |
|                                 |                        | 450                        | 775      | 5                                                             | TiSi <sub>2</sub>     | TiSi <sub>2</sub> -Si             |
|                                 |                        | 450                        | 775      | 15                                                            | TiSi <sub>2</sub>     | TiSi <sub>2</sub> -Si             |
| TiSi-TiSi <sub>2</sub>          | 7 j.                   | 800                        | 900      | 5 à 25                                                        | TiSi                  | TiSi <sub>2</sub> -TiSi           |
|                                 |                        | 800                        | 900      | 50                                                            | néant                 | TiSi <sub>2</sub> -TiSi           |
|                                 |                        | 900                        | 800      | 10 à 50                                                       | TiSi <sub>2</sub>     | TiSi <sub>2</sub> -TiSi           |
|                                 |                        | 900                        | 1000     | 5 à 25                                                        | TiSi                  | TiSi <sub>2</sub> -TiSi           |
|                                 |                        | 900                        | 1000     | 50                                                            | néant                 | TiSi <sub>2</sub> -TiSi           |
|                                 |                        | 1000                       | 900      | 10 à 50                                                       | TiSi <sub>2</sub>     | TiSi <sub>2</sub> -TiSi           |

|                                      |       |     |      |        |                                 |                                       |
|--------------------------------------|-------|-----|------|--------|---------------------------------|---------------------------------------|
| TiSi-Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> | 7 j.  | 880 | 1000 | 5 à 25 | Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> | Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> -TiSi |
|                                      | 15 j. | 880 | 1000 | > 50   | très faible transport           |                                       |

Tableau 10 (suite)

Tableau 11

## Le transport chimique des siliciures de vanadium

| Alliage<br>placé à la<br>source                   | durée<br>des<br>essais | Gradient de<br>température |          | $n_{O_2}$ en<br>$10^{-6}$ moles/cm <sup>3</sup> | produit<br>transporté                                                                                                     | produit<br>restant à la<br>source                 |
|---------------------------------------------------|------------------------|----------------------------|----------|-------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
|                                                   |                        | Ts en °C                   | Tp en °C |                                                 |                                                                                                                           |                                                   |
| VSi <sub>2</sub> -Si                              | 7 j.                   | 1010                       | 1050     | < 25                                            | Si                                                                                                                        | VSi <sub>2</sub> Si                               |
|                                                   | 15 j.                  | 1010                       | 1050     | > 25                                            | néant                                                                                                                     | VSi <sub>2</sub> -Si                              |
|                                                   | 15 j.                  | 1050                       | 1010     | < 25                                            | néant                                                                                                                     | VSi <sub>2</sub> -Si                              |
|                                                   | 7 j.                   | 1050                       | 1010     | > 25                                            | Si                                                                                                                        | VSi <sub>2</sub> -Si                              |
|                                                   | 7 j.                   | 900                        | 1000     | ≤ 10                                            | Si                                                                                                                        | VSi <sub>2</sub> -Si                              |
|                                                   | 10 j.                  | 900                        | 1000     | > 10                                            | néant                                                                                                                     | VSi <sub>2</sub> -Si                              |
| VSi <sub>2</sub> -V <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>  | 7 j.                   | 1000                       | 900      | 5                                               | néant                                                                                                                     | VSi <sub>2</sub> -Si                              |
|                                                   | 10 j.                  | 1000                       | 900      | 10                                              | Si                                                                                                                        | VSi <sub>2</sub> -Si                              |
|                                                   | 4 j.                   | 900                        | 1000     | 25 à 100                                        | VSi <sub>2</sub>                                                                                                          | V <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>                    |
| V <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> -V <sub>3</sub> Si | 4 j.                   | 1000                       | 900      | 25 à 100                                        | néant                                                                                                                     | V <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>                    |
|                                                   | 7 j.                   | 900                        | 1000     | 25 à 100                                        | formation d'un<br>miroir argenté<br>à la partie<br>chaude de l'am-<br>poule de com-<br>position<br>V <sub>3</sub> Si + VO | V <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> -V <sub>3</sub> Si |

Tableau 12

Le transport chimique des siliciures de chrome

| Alliage<br>placé à la<br>source                     | durée<br>des<br>essais | Gradient de<br>température |              | $n_{OI_2}$ en<br>$10^{-6}$ moles/cm <sup>3</sup> | produit<br>transporté           | produit<br>restant à la<br>source                    |
|-----------------------------------------------------|------------------------|----------------------------|--------------|--------------------------------------------------|---------------------------------|------------------------------------------------------|
|                                                     |                        | Ts en °C                   | Tp en °C     |                                                  |                                 |                                                      |
| CrSi <sub>2</sub> -Si                               | 7 j.<br>15 j.          | 900<br>900                 | 1000<br>1000 | $\leq 25$<br>$> 50$                              | Si<br>néant                     | CrSi <sub>2</sub> -Si<br>CrSi <sub>2</sub> -Si       |
|                                                     | 15 j.<br>7 j.          | 1000<br>1000               | 900<br>900   | $< 50$<br>$\geq 50$                              | néant<br>Si                     | CrSi <sub>2</sub> -Si<br>CrSi <sub>2</sub> -Si       |
| CrSi-CrSi <sub>2</sub>                              | 7 j.<br>14 j.          | 900<br>900                 | 1000<br>1000 | 5 à 50<br>$> 50$                                 | CrSi <sub>2</sub><br>néant      | CrSi + CrSi <sub>2</sub><br>CrSi + CrSi <sub>2</sub> |
| Cr <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> -CrSi               | 7 j.                   | 900                        | 1000         | $< 5$                                            | Cr <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> | Cr <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> -CrSi                |
| Cr <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> -Cr <sub>3</sub> Si | 4 j.                   | 900                        | 1000         | 5 à 25                                           | Cr <sub>3</sub> Si              | Cr <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>                      |

Tableau 13  
Le transport chimique des siliciures de fer

| Alliage placé<br>à la source                    | durée<br>des<br>essais | Ts<br>en °C | Tp<br>en °C | $n_{I2}$ en<br>$10^{-6}$ moles<br>par $cm^3$ | produit<br>transporté                         | produit<br>restant à<br>la source                           |
|-------------------------------------------------|------------------------|-------------|-------------|----------------------------------------------|-----------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| FeSi <sub>2β</sub> -Si                          | 5 j.                   | 750         | 825         | < 10                                         | néant                                         | FeSi <sub>2β</sub> -Si                                      |
|                                                 | 5 j.                   | 750         | 825         | 10 à 75                                      | Si                                            | FeSi <sub>2β</sub> -Si                                      |
|                                                 | 5 j.                   | 750         | 825         | > 75                                         | néant                                         | FeSi <sub>2β</sub> -Si                                      |
|                                                 | 8 j.                   | 825         | 750         | < 75                                         | néant                                         | FeSi <sub>2β</sub> -Si                                      |
|                                                 | 8 j.                   | 825         | 750         | > 75                                         | Si                                            | FeSi <sub>2</sub> -Si                                       |
| FeSi-FeSi <sub>2β</sub>                         | 10 j.                  | 750         | 825         | 2,5 à 100                                    | néant                                         | FeSi <sub>2β</sub> -Si                                      |
|                                                 | 10 j.                  | 825         | 750         | < 75                                         | néant                                         | FeSi <sub>2β</sub> -Si                                      |
|                                                 | 10 j.                  | 825         | 750         | > 75                                         | FeSi <sub>2β</sub> très<br>léger<br>transport | FeSi <sub>2β</sub> -Si                                      |
| FeSi-Fe <sub>3</sub> Si                         | 4 j.                   | 750         | 820         | 2,5 à 100                                    | FeSi                                          | FeSi-Fe <sub>3</sub> Si                                     |
| FeSi <sub>2α</sub> -Si                          | 4 j.                   | 1000        | 1050        | ≤ 50                                         | Si                                            | FeSi <sub>2α</sub> + Si                                     |
|                                                 |                        | 1000        | 1050        | > 50                                         | néant                                         | FeSi <sub>2α</sub> + Si                                     |
|                                                 |                        | 1070        | 1050        | > 50                                         | Si                                            | FeSi <sub>2α</sub> + Si                                     |
| FeSi-FeSi <sub>2α</sub>                         | 8 j.                   | 830         | 1000        | < 2,5<br>> 2,5                               | néant<br>FeSi <sub>2β</sub>                   | FeSi-FeSi <sub>2</sub>                                      |
| Fe <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> -FeSi           | 3 j.                   | 850         | 970         | 5 à 100                                      | FeSi                                          | Fe <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> -FeSi<br>Fe <sub>3</sub> Si |
| Fe <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> -α <sub>2</sub> | 3 j.                   | 970         | 1010        | 25 à 75                                      | Fe <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>               | Fe <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> -α <sub>2</sub><br>FeSi     |

#### IV - 2 - Résultats expérimentaux et conclusions

Une étude préliminaire ayant confirmé la validité des conclusions précédentes, des essais ont été entrepris en explorant systématiquement chaque donaine à deux phases des binaires, en fonction de la pression et de la température.

Les résultats sont réunis dans les tableaux 10 - 11 - 12 - 13. Ils vérifient les points suivants :

a) l'iode assure le transport chimique des siliciures de titane, de vanadium, de chrome et de fer à des températures modérées. Il est même étonnant que le disiliciure de titane soit transporté dans un gradient  $450\text{ }^{\circ}\text{C} - 775^{\circ}\text{C}$  (tableau 10),

b) une seule phase est déposée au puits tant que l'alliage donneur reste biphasé,

c) enfin, l'activité des constituants de l'alliage donneur influence la nature chimique de la phase déposée au puits et il est intéressant d'examiner le comportement des différents alliages de ce point de vue.

Les résultats relatifs aux alliages de titane sont assez particuliers ; ils témoignent de la grande réactivité de ce métal vis-à-vis de l'iode et de son aptitude au transport dans les gradients de température positifs. Dans ces conditions, en effet le titane est

Des difficultés surviennent quand l'activité du métal est trop grande, les essais étant perturbés par des réactions parasites sur les parois de l'ampoule ; le titane, le vanadium, le chrome réduisent en effet la silice par l'intermédiaire de leurs iodures et il se forme un dépôt constitué d'oxydes et de siliciures métalliques (52).

Enfin, il est intéressant de noter que le transport des siliciures ne se produit pas obligatoirement dans le même sens que celui de leurs constituants à l'état pur. C'est ainsi que des siliciures ou germaniures de fer peuvent être transférés vers des zones plus froides que la source alors que le transport du métal pur ne se produit que vers des zones chaudes.

toujours transporté préférentiellement au silicium, même si son activité dans l'alliage traité est très faible. C'est le cas, en particulier, dans les alliages  $\text{TiSi}_2\text{-Si}$ , et il est remarquable que ce soit alors le silicium et non pas le disiliciure qui constitue le résidu à la source.

Par contre, les résultats obtenus avec les alliages de vanadium, de chrome et de fer font ressortir l'influence des activités des deux constituants.

Dans les alliages  $\text{VSi}_2\text{-Si}$ ,  $\text{CrSi}_2\text{-Si}$ ,  $\text{FeSi}_2\text{-Si}$ , c'est le silicium qui est le plus réactif et son transport se déroule en fonction du gradient de température et de la pression d'iode, de la même façon que s'il était seul.

A partir des alliages  $\text{V}_5\text{Si}_3\text{-VSi}_2$ ,  $\text{CrSi}_2\text{-CrSi}$ ,  $\text{FeSi-FeSi}_2$ , ce sont encore les phases les plus riches en silicium qui sont obtenues au puits, mais un phénomène inverse peut se produire lorsque l'activité du métal augmente encore dans l'échantillon placé à la source ; cette inversion est particulièrement nette dans les alliages  $\text{Cr}_5\text{Si}_3\text{-CrSi}$  où l'une et l'autre des deux phases peut être transportée suivant la quantité d'iode.

Une augmentation des températures de manipulation permet d'obtenir un effet semblable. Ceci est particulièrement sensible dans le cas des siliciures de fer où des alliages à 40% en atomes de silicium conduisent soit à un enrichissement soit à un appauvrissement en métal.

## CHAPITRE V

### ESSAI D'INTERPRETATION DU TRANSPORT DES ALLIAGES A PARTIR DES REACTIONS PROPRES A CHACUN DE LEURS CONSTITUANTS

Une différence de potentiel chimique entre la source et le puits est la condition nécessaire d'un transport efficace ; cette différence est caractérisée par le gradient de chacune des pressions partielles existant entre les zones S et P et celui-ci dépend évidemment de l'activité que possèdent les constituants A et B à la source comme au puits.

Or, comme nous l'avons déjà signalé, les activités des constituants A et B de la phase  $ApBq$  transportée diffèrent de celles que possèdent ces mêmes constituants dans l'alliage donneur  $Ap'Bq'$  -  $Ap''Bq''$ . Ceci constitue une grande différence avec le transport chimique d'un élément dont l'activité est maintenue à la valeur unité.

Nous nous proposons d'examiner les effets de cette variation d'activité des éléments sur leurs propres possibilités de transport. Peu de travaux ont été consacrés à ce problème, la plupart des

auteurs s'intéressant plutôt à l'influence des conditions opératoires sur la vitesse de croissance des produits au puits. A notre connaissance, seule l'étude d'Alcock et Jeffees (53) permet d'apprécier l'efficacité des différents agents activants, choisis parmi les halogènes, pour le transport chimique de phases  $ApBq$ .

Avant d'essayer d'interpréter les résultats expérimentaux, il est nécessaire de disposer d'un schéma réactionnel qui rende compte du système solide-gaz présent dans l'ampoule.

Beaucoup d'auteurs (54) se contentent d'écrire une réaction globale telle que :



Connaissant la chaleur de formation de  $ApBq$ ,  $AIm$  et  $BI_n$ , ils déterminent le signe de l'enthalpie de la réaction (15) et en déduisent le sens du transport chimique correspondant.

Même lorsqu'il n'existe que les deux iodures  $AIm$  et  $BI_n$ , cette façon de procéder est trop restrictive, car la réaction 15 impose une relation entre les pressions partielles des espèces  $AIm$  et  $BI_n$ . Or, cette relation n'est pas obligatoirement vérifiée comme le montrent les mesures effectuées par Alcock (53) dans le système : siliciure de tantale - chlore (tableau 14).

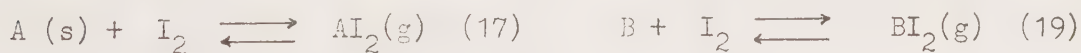
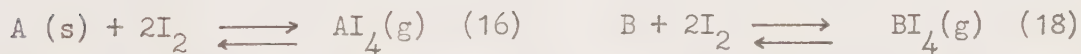
| alliage                         | $\frac{P_{TaCl_4}}{P_{SiCl_4}}$       |
|---------------------------------|---------------------------------------|
| Ta <sub>9</sub> Si <sub>2</sub> | 10 <sup>4</sup> - 10 <sup>3</sup>     |
| Ta <sub>2</sub> Si              | 10 <sup>3</sup> - 0,9                 |
| Ta <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> | 0,9 - 10 <sup>-2</sup>                |
| TaSi <sub>2</sub>               | 10 <sup>-2</sup> - 5.10 <sup>-5</sup> |

Tableau 14

Rapport des pressions partielles des tétrachlorures de tantale et de silicium en équilibre avec quelques siliciures de tantale

Une telle représentation du transport impliquerait l'identité des phases solides à la source et au puits et ce résultat est exceptionnel comme nous l'avons déjà souligné.

Un schéma plus général du système réactionnel consiste à distinguer les équilibres entre chacun des constituants A et B les différentes espèces gazeuses susceptibles de se former.



etc...

etc...



Cette représentation tient compte implicitement des réac-

tions éventuelles de double décomposition. La phase gazeuse en équilibre avec le solide  $\text{ApBq}$  est donc convenablement analysée.

Nous appliquerons la loi d'action de masse aux équilibres (16), (17), (18) et (19) en attribuant aux éléments A et B, leurs activités dans l'alliage considéré.

#### V - 1 - Incidence de l'activité de A et de B sur les possibilités de transport d'alliage $\text{ApBq}$ . Interprétation des résultats expérimentaux

Nous allons tout d'abord expliquer pourquoi le sens de transport d'un élément A peut être différent suivant que cet élément est pur ou combiné, même dans le cas où ce transport est assuré par un seul iodure.

Nous essayerons ensuite d'étendre le concept de  $P^*$  au cas du transport de phases binaires.

#### V - 1 - 1 - Influence de l'activité d'un élément A sur son équilibre avec un iodure gazeux

Considérons par exemple l'équilibre (17).

L'application de la loi d'action de masse conduit à l'expression :

$$\text{Log } \frac{P_{\text{AI}_2}}{a_A \times P_{\text{I}_2}} = - \frac{\Delta G_{17}}{RT} = - \frac{\Delta H_{17} - T \Delta S_{17}}{RT}$$

où  $\Delta H_{17}$  et  $\Delta S_{17}$  représentent respectivement la chaleur de réaction et la variation d'entropie de l'équilibre 17 et  $a_A$ , l'activité de A.

Le transport de A, allié ou non, dépend de la variation du rapport  $\frac{P_{AI_2}}{P_{I_2}}$  en fonction de la température. Comparons donc, à même pression partielle d'iode, les expressions  $\log \frac{P_{AI_2}}{P_{I_2}}$  correspondant à A pur et allié. Nous aurons successivement :

$$\text{- A pur} \quad : \quad a_A = 1 \text{ soit } \log \frac{P_{AI_2}}{P_{I_2}} = - \frac{\Delta H_{17} - T \Delta S_{17}}{RT}$$

$$\text{- A allié} \quad : \quad \log a_A \neq - \frac{\Delta H_a}{RT} \quad (\text{cf annexe1})$$

$$\text{soit } \log \frac{P_{AI_2}}{P_{I_2}} = - \left( \frac{\Delta H_{17} + \Delta H_a}{RT} \right) + \frac{\Delta S_{17}}{R}$$

L'activité de A étant nécessairement inférieure à 1,  $\Delta H_a$  est positif.

Le plus souvent, la réaction 17 est exothermique soit  $\Delta H_{17}$  négatif. Ainsi, les expressions  $\Delta H_{17}$  et  $\Delta H_{17} + \Delta H_a$  peuvent être de signes contraires. Dans ce cas, le transport de A dans l'alliage considéré aura lieu dans un gradient inverse de celui qui préside au dépôt de A pur. Toutefois, cette inversion ne peut se produire que pour des alliages pauvres en A. En effet, pour que la valeur de  $\Delta H_a$  soit suffisamment grande, il faut que l'activité de A soit très faible, ce qui lui permet de modifier le signe de la somme :

$$\Delta H_{17} + \Delta H_a$$

Nous avons appliqué ce raisonnement au cas du transport du fer contenu dans des alliages  $\text{FeSi-Fe}_2\text{Si}_5$ .

$$\text{Nous avons : } \Delta H_{17} = - 9500 \text{ calories}$$

$$\Delta H_{\text{Fe}} = + 18000 \text{ calories}$$

Le fer ainsi allié doit se déposer dans des zones plus froides que la source alors que le fer pur se transporte vers des zones chaudes. Cette conclusion est en parfait accord avec les résultats indiqués au tableau 13 (Chapitre IV).

#### V - 2 - 1 - Extension du concept de pressions $P^*$ dans l'étude du transport d'alliages binaires

Afin d'interpréter les résultats expérimentaux, nous avons essayé d'étendre le concept des pressions  $P^*$ , défini pour le transport d'éléments. Pour cela, nous avons repris le modèle simplifié qui assimile les ampoules à des systèmes bithermes dont les deux enceintes contiennent des solides et des gaz en équilibre.

L'écriture de  $P^*$  n'est pas modifiée si l'on admet que le transport d'un élément est assuré par les mêmes réactions que cet élément soit pur ou allié. Aussi, nous avons toujours :

$$P_A^* = \frac{1}{2} (P_{\text{Al}_2} - P_{\text{I}_2} - \frac{1}{2} P_{\text{I}})$$

si le transport repose sur le déplacement des équilibres (6), (7) et (8) ; il suffit de tenir compte de l'activité de A dans l'expression de chacune des pressions partielles.

Si cette hypothèse est valable, le transport d'une phase  $ApBq$  ne sera possible que si la pression  $P^*$  de chacun des constituants A et B présente un gradient de signe convenable entre source et puits.

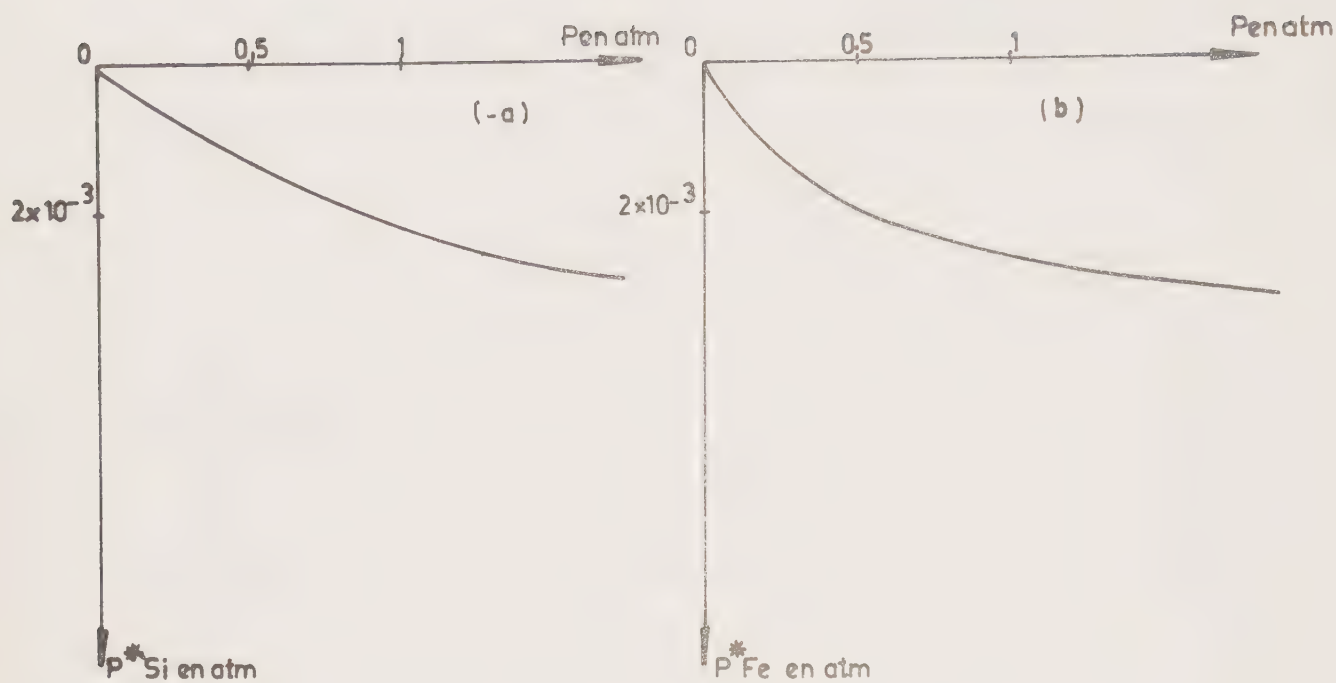
Toutefois, ces réactions individuelles ne sont pas obligatoirement prépondérantes dans le transport des phases binaires ; il peut s'y ajouter des réactions de double décomposition entre les constituants A et B et leurs iodures. Dans ce cas, l'écriture précédente des deux pressions  $P^*$  devient erronée et il est impossible de tirer une information valable de leurs variations entre source et puits ; il faudrait en effet tenir compte de l'ensemble des réactions de transport mais certaines d'entre elles sont difficiles à définir.

Pour appuyer ces considérations, il suffit de vérifier si l'hypothèse simplifiée est compatible ou non avec nos résultats expérimentaux. C'est ce que nous avons fait dans le cas des alliages biphasés :  $Fe_3Si-FeSi$ ,  $CrSi_2-Si$ ,  $TiSi_2-Si$  et  $TiSi-TiSi_2$ , pour lesquels nous disposons de données thermodynamiques suffisantes.

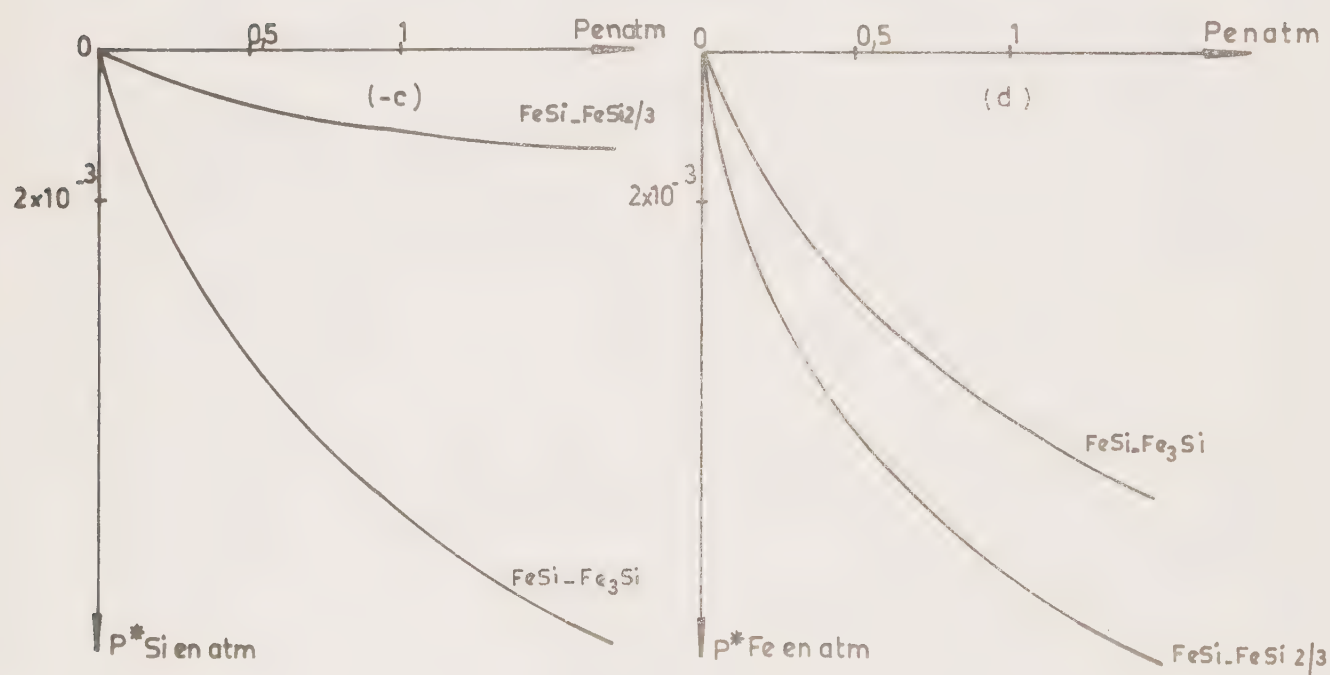
#### V - 2 -2 - Applications

Pour cette vérification nous avons procédé de la façon suivante :

a) ayant fixé les activités de A et B dans l'échantillon traité et choisi la température  $T_s$ , nous calculons les paramètres  $P_A^*$  et  $P_B^*$  en fonction de la pression totale  $P$  ; un programme en



Alliage donneur  $\text{Fe}_3\text{Si} - \text{FeSi}$  à  $720^\circ\text{C}$



Dépot de  $\text{FeSi}$  à  $820^\circ\text{C}$

langage Fortran permet de tracer les courbes  $P_A^* = f(P)$  et  $P_B^* = f(P)$

b) le même calcul est fait au puits mais, comme les activités  $x$  de A et  $y$  de B ont un certain domaine de variation dans la phase déposée, il faut tracer deux familles de courbes  $P_A^* = f(P)$  et  $P_B^* = f(P)$  qui correspondent à leurs valeurs limites.

c) sachant que la pression totale est la même à la source et au puits, la comparaison des courbes tracées en a) et b) permet de vérifier si les gradients de  $P^*$  sont convenables. Pour les très faibles pressions totales, cette comparaison ne peut se faire que sur des courbes dont l'échelle des abscisses est très dilatée. C'est pourquoi nous présenterons dans certains cas, deux séries de courbes suivant le domaine de pression examiné.

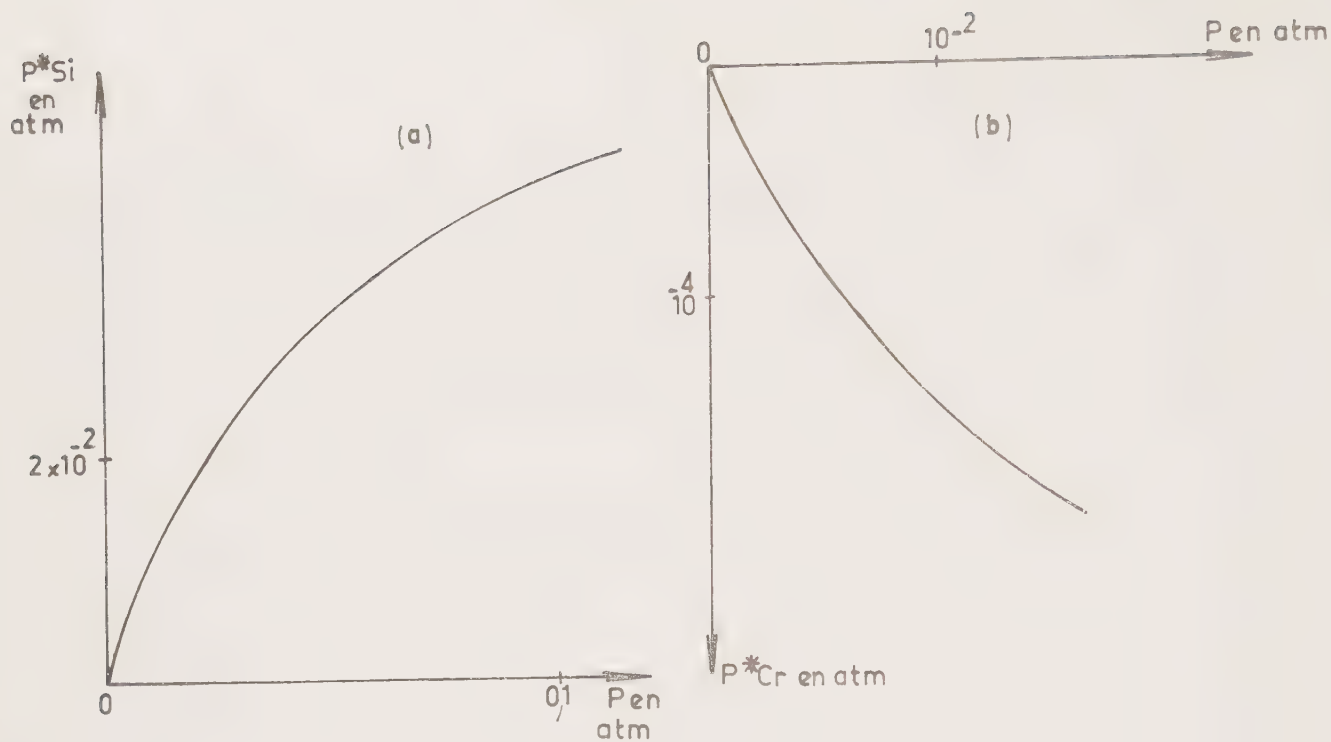
1 - 2 - 2 - 1 - Transport de FeSi à partir de  $Fe_3Si$ -FeSi

La comparaison des courbes de la figure 11 conduit à la conclusion suivante : entre  $T_s = 720^\circ C$  et  $T_p = 820^\circ C$ , et dans tout le domaine de pression étudié, les gradients  $\Delta P_{Fe}^*$  et  $\Delta P_{Si}^*$  sont compatibles avec le dépôt du monosiliciure. Les résultats expérimentaux sont donc confirmés.

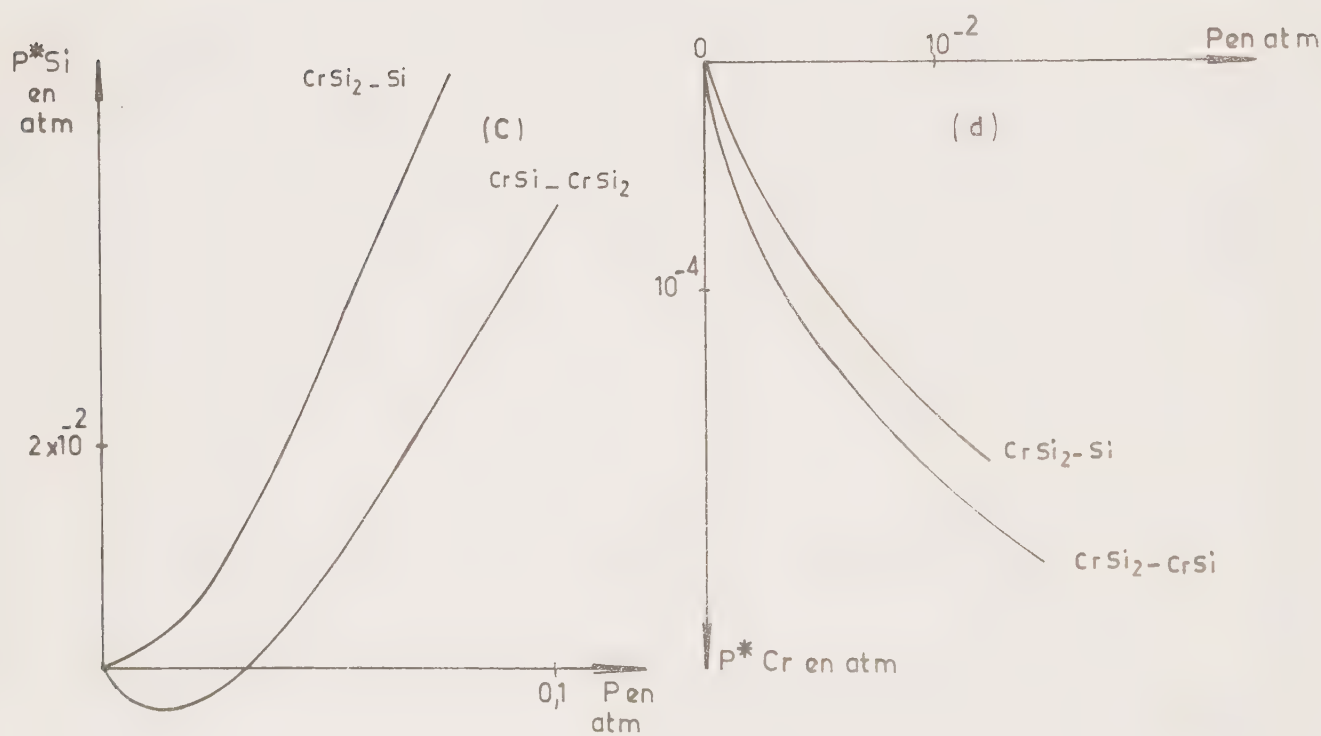
| dépôt de     | $\Delta P_{Si}^*$ | $\Delta P_{Fe}^*$ | courbes comparées | gradient de température |
|--------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------------|
| Si dans FeSi | +                 | /                 | 11a et 11c        | $720^\circ C$           |
| Fe dans FeSi | /                 | +                 | 11b et 11d        | $820^\circ C$           |

Tableau 15

(1) + : le gradient  $\Delta P^*$  est compatible avec le dépôt de l'élément considéré

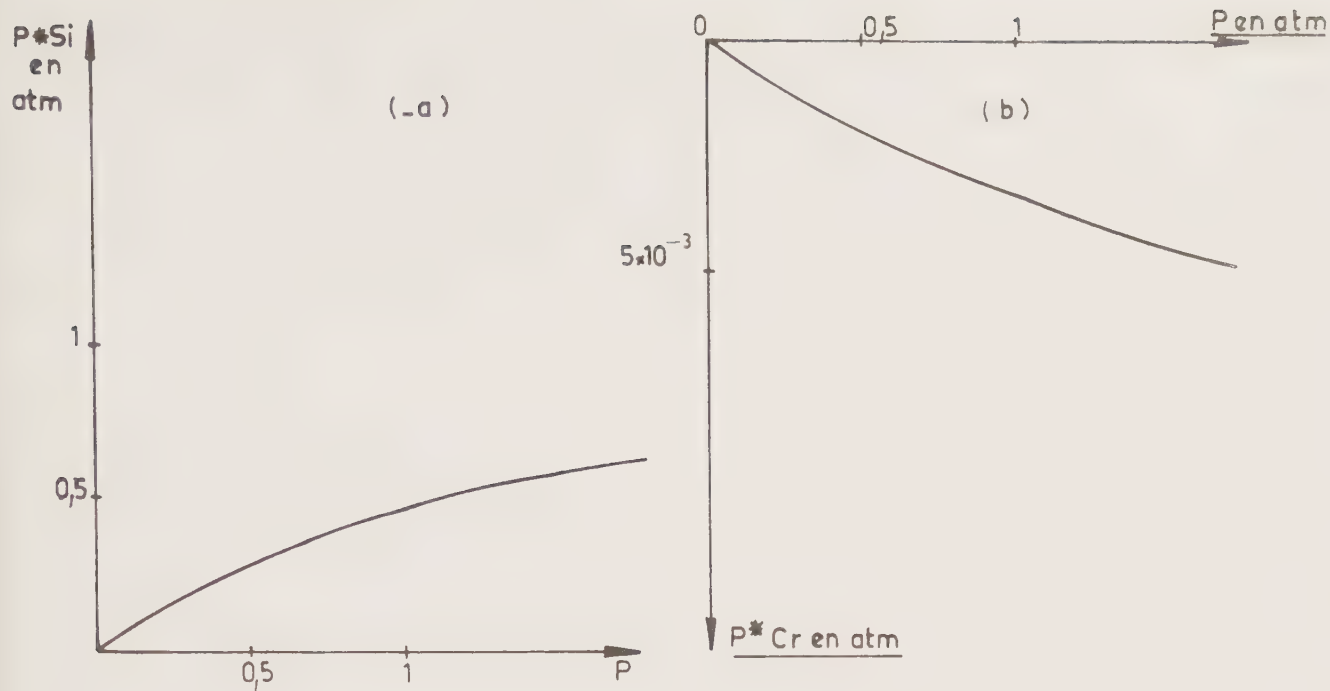


Alliage donneur  $CrSi_2-Si$  à  $900^\circ C$

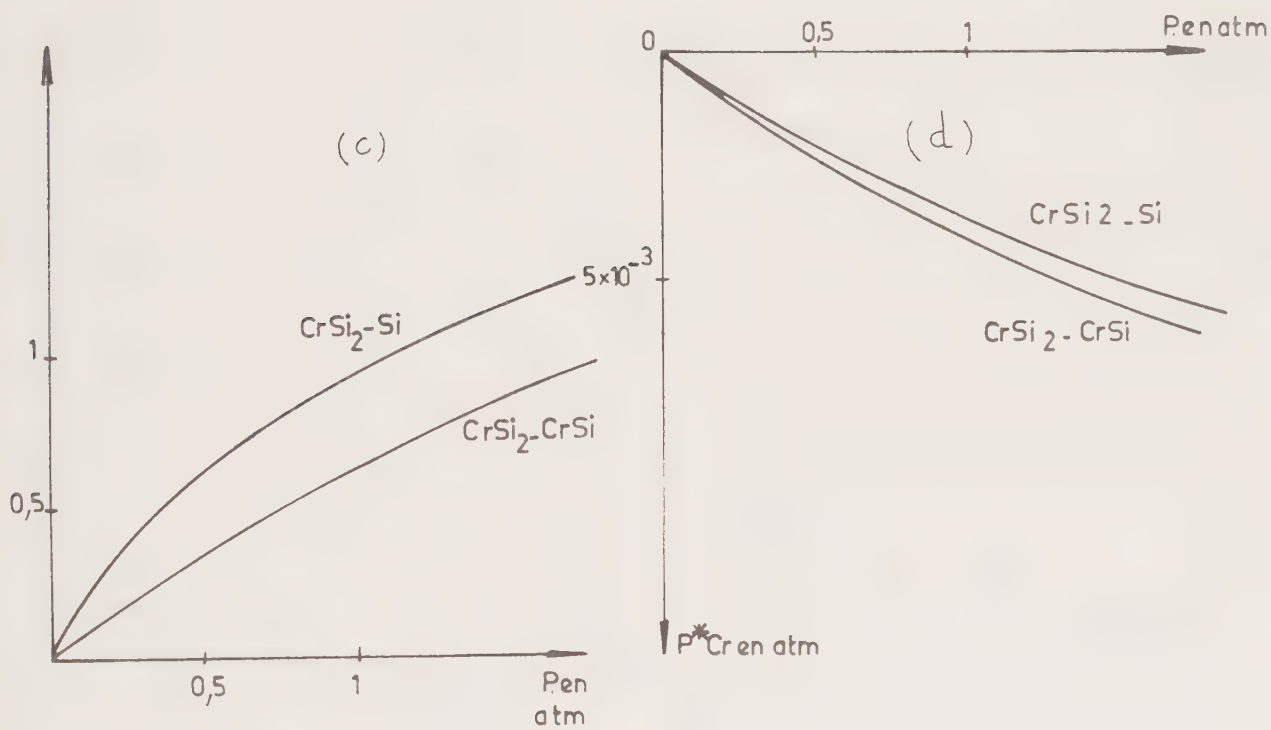


Dépot de  $CrSi_2$  à  $1000^\circ C$

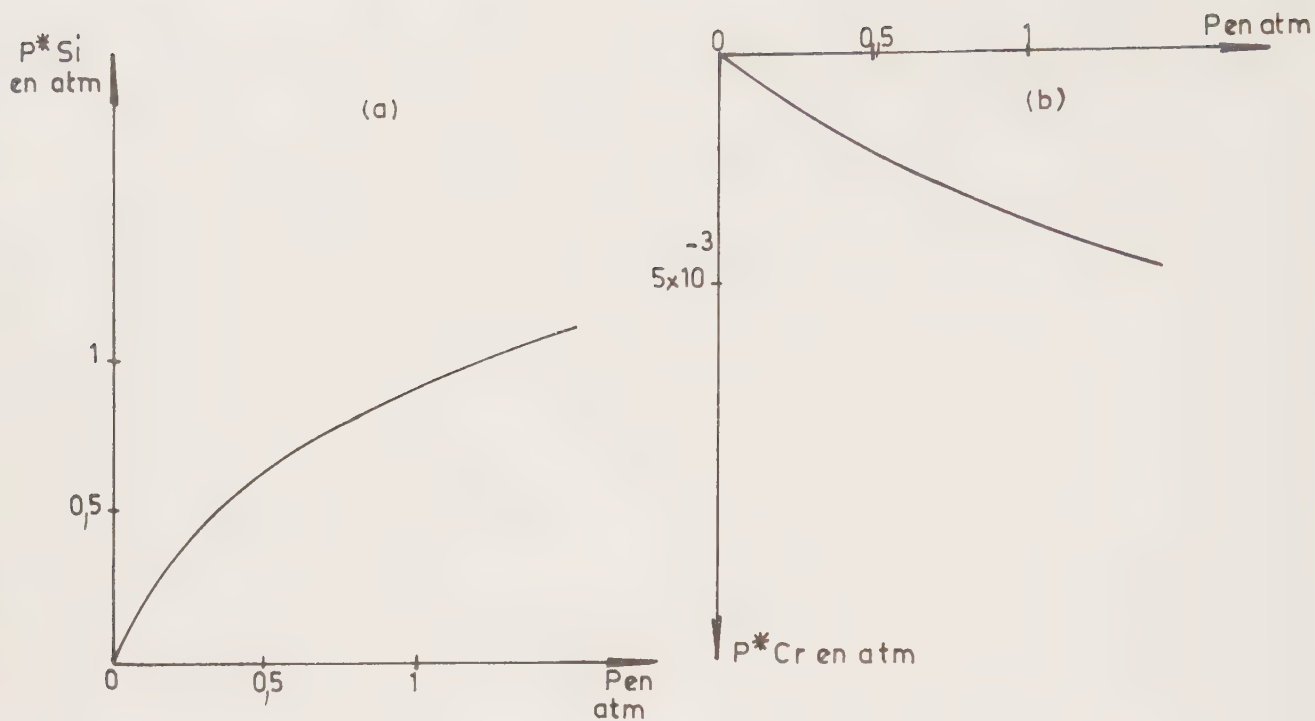
— Fig. 12 —



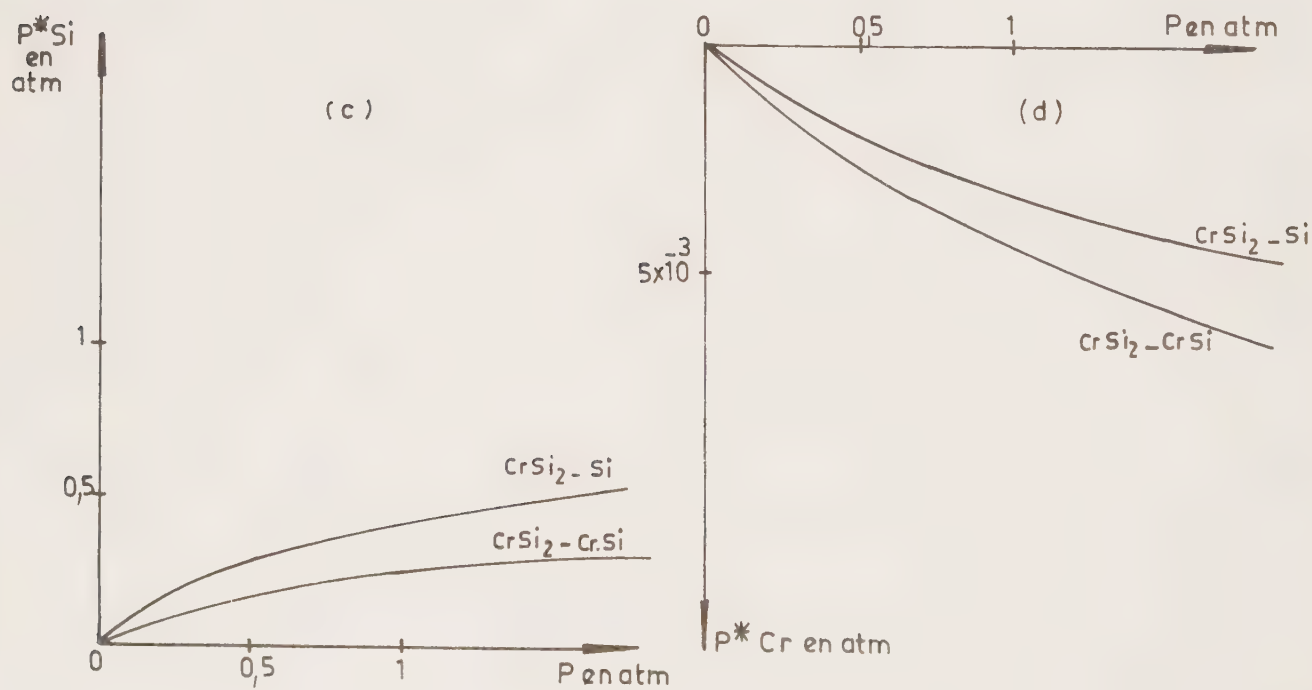
Alliage donneur  $CrSi_2$  - Si à  $900^\circ$



Dépot de  $CrSi_2$  à  $1000^\circ C$



Alliage donneur  $CrSi_2-Si$  à  $1000^\circ C$



Dépot de  $CrSi_2$  à  $900^\circ C$

- Fig 14 -

V - 2 - 2 - 2 - Transport du silicium à partir de  $\text{CrSi}_2\text{-Si}$

Les renseignements apportés par les figures 12, 13 et 14 sont réunis dans le tableau 16.

| Dépôt de                | Pression<br>< 0,1 atm    |                          | Courbes<br>comparées | Pression<br>> 0,1 atm    |                          | Courbes<br>comparées | gradient<br>$900^\circ \rightarrow 1000^\circ$<br><br>donneur<br>$\text{CrSi}_2\text{-Si}$ |
|-------------------------|--------------------------|--------------------------|----------------------|--------------------------|--------------------------|----------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|
|                         | $\Delta P^*_{\text{Si}}$ | $\Delta P^*_{\text{Cr}}$ |                      | $\Delta P^*_{\text{Si}}$ | $\Delta P^*_{\text{Cr}}$ |                      |                                                                                            |
| Si dans $\text{CrSi}_2$ | +                        | /                        | 12a et 12c           | -                        | /                        | 13a et 13c           |                                                                                            |
| Cr dans $\text{CrSi}_2$ | /                        | $\neq 0$                 | 12b et 12d           | /                        | 0                        | 13b et 13d           |                                                                                            |
| Si dans $\text{CrSi}_2$ |                          |                          |                      | +                        | /                        | 14a et 14c           | gradient<br>$1000^\circ \rightarrow 900^\circ$<br><br>donneur<br>$\text{CrSi}_2\text{-Si}$ |
| Cr dans $\text{CrSi}_2$ |                          |                          |                      | /                        | 0                        | 14b et 14d           |                                                                                            |

Tableau 16

Dans toutes les conditions opératoires envisagées, la pression partielle de l'iodure de chrome II est très faible et le gradient  $\Delta P^*_{\text{Cr}}$  pratiquement nul ; le chrome a donc peu de chances de se transporter.

De ce fait, le silicium a presque le même comportement que s'il était seul. D'après les figures 12, 13 et 14, le sens de son transport doit s'inverser à une pression de 0,08 atm, peu différente de celle de 0,1 atm déterminée pour le silicium pur (55).

Comme dans le cas précédent, les résultats du calcul concordent bien avec ceux de l'expérience. En effet, bien qu'il soit difficile de déterminer avec précision la pression totale régnant dans les ampoules, les essais effectués nous permettent d'affirmer que l'inversion du transport se produit à 0,1 atmosphère environ.

V - 2 - 2 - 3 - Application aux transports effectués à partir des alliages  $\text{TiSi}_2$ -Si et  $\text{TiSi-TiSi}_2$

Les réactions individuelles du titane et du silicium avec l'iode ne permettent pas d'interpréter correctement les résultats des essais de transport effectués sur les alliages  $\text{TiSi}_2$ -Si et  $\text{TiSi-TiSi}_2$ .

L'étude comparative des courbes  $P^* = f(P)$  (figures 15 à 20) conduit aux résultats consignés dans les tableaux 17 - 18 - 19 et 20.

| Dépôt de                | pression<br>< $10^{-2}$ atm |                          | figures<br>comparées | pression<br>> 0,1        |                          | figures<br>comparées | gradient<br>900° →<br>1000° et<br>alliage<br>donneur<br>$\text{TiSi}_2$ -Si |
|-------------------------|-----------------------------|--------------------------|----------------------|--------------------------|--------------------------|----------------------|-----------------------------------------------------------------------------|
|                         | $\Delta P^*_{\text{Si}}$    | $\Delta P^*_{\text{Ti}}$ |                      | $\Delta P^*_{\text{Si}}$ | $\Delta P^*_{\text{Ti}}$ |                      |                                                                             |
| Si dans $\text{TiSi}_2$ | +                           | /                        | 15a et 16a           | -                        | /                        | 15c et 17a           |                                                                             |
| Ti dans $\text{TiSi}_2$ | /                           | +                        | 15b et 16b           | /                        | +                        | 15d et 17b           |                                                                             |
| Si dans TiSi            | +                           | /                        | 15a et 16c           | -                        | /                        | 15c et 17c           |                                                                             |
| Ti dans TiSi            | /                           | +                        | 15b et 16d           | /                        | +                        | 15d et 17d           |                                                                             |

Tableau 17

| Dépôt de                  | haute pression $> 0,1$ atm |                   | figures composées | gradient<br>1000 °C<br>900 °C<br>Alliage donneur<br>TiSi <sub>2</sub> -Si |
|---------------------------|----------------------------|-------------------|-------------------|---------------------------------------------------------------------------|
|                           | P <sub>Si</sub> *          | P <sub>Ti</sub> * |                   |                                                                           |
| Si dans TiSi <sub>2</sub> | +                          | /                 | 18a et 19a        |                                                                           |
| Ti dans TiSi <sub>2</sub> | /                          | -                 | 18b et 19b        |                                                                           |
| Si dans TiSi              | +                          | /                 | 18a et 19c        |                                                                           |
| Ti dans TiSi              | /                          | -                 | 18b et 19d        |                                                                           |

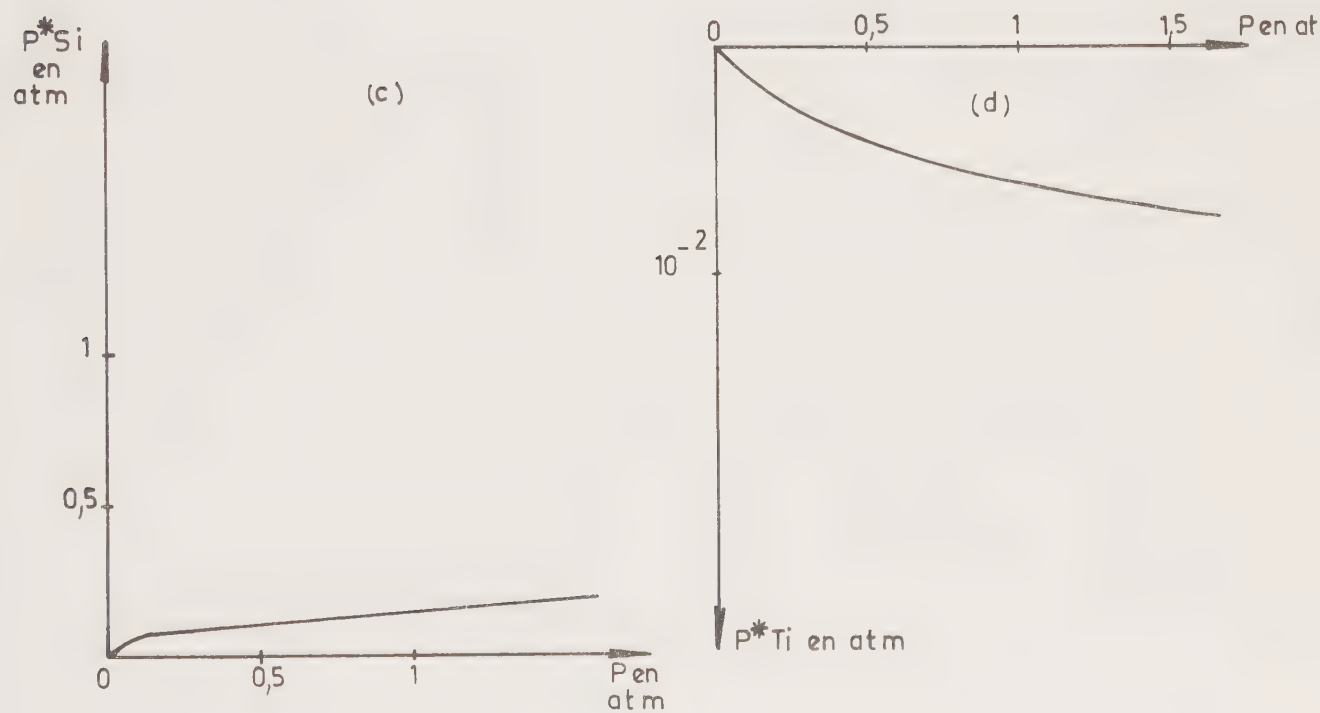
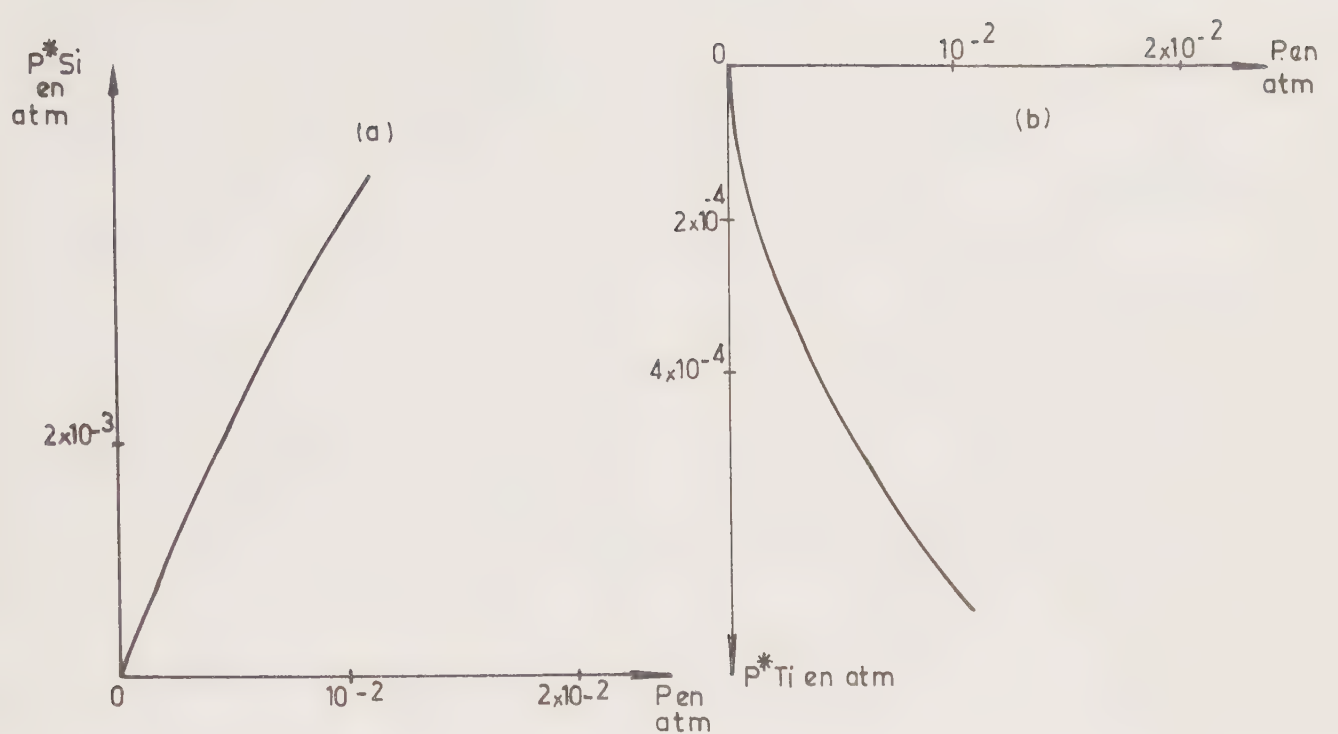
Tableau 18

| Dépôt de                  | haute pression    |                   | figures composées | gradient<br>1000 °C<br>900 °C<br>Alliage donneur<br>TiSi - TiSi <sub>2</sub> |
|---------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------------------------------------------------------------------------|
|                           | P <sub>Si</sub> * | P <sub>Ti</sub> * |                   |                                                                              |
| Si dans TiSi <sub>2</sub> | +                 | /                 | 18c et 19a        |                                                                              |
| Ti dans TiSi <sub>2</sub> | /                 | -                 | 18d et 19b        |                                                                              |
| Si dans TiSi              | +                 | /                 | 18c et 19c        |                                                                              |
| Ti dans TiSi              | /                 | -                 | 18d et 19d        |                                                                              |

Tableau 19

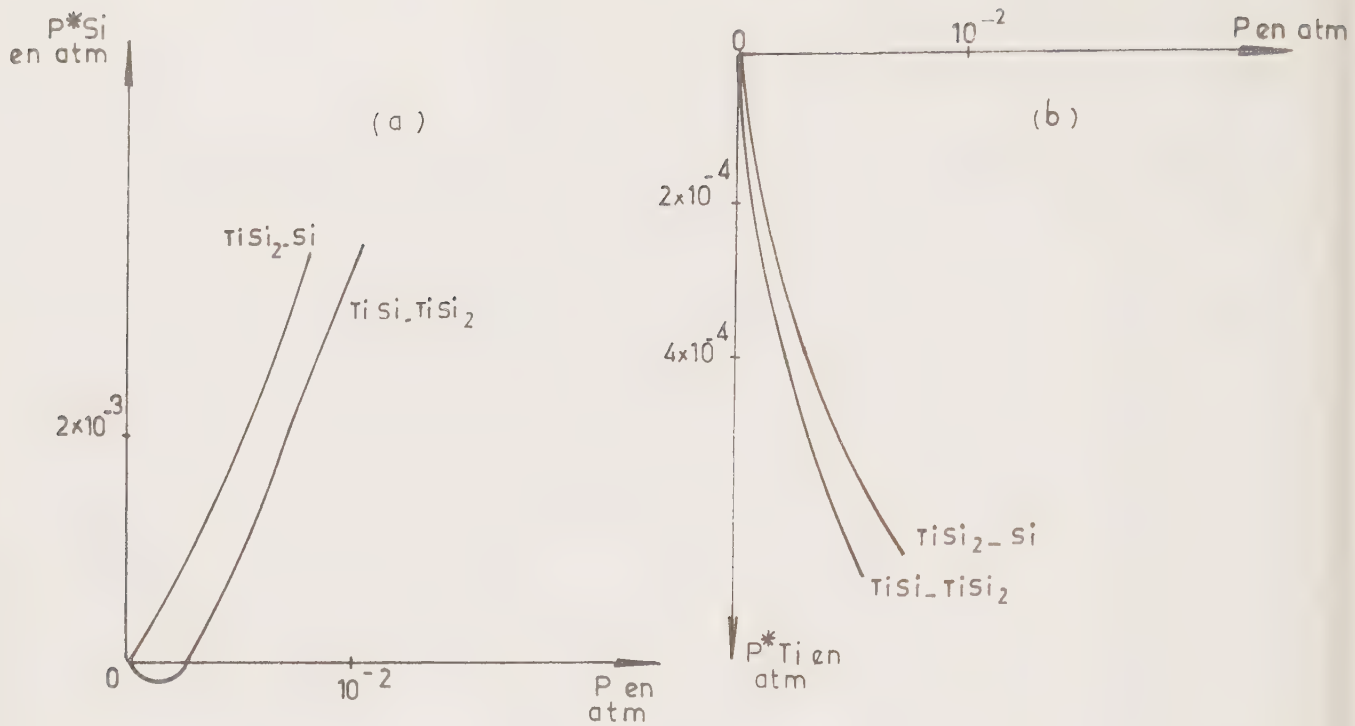
Tableau 20

| Dépôt de                  | Pression                                      |            | figures<br>composées | haute pression        |            | figures<br>composées | gradient<br>1000°C<br>900°C<br>Alliage<br>donneur<br>TiSi-TiSi <sub>2</sub> |
|---------------------------|-----------------------------------------------|------------|----------------------|-----------------------|------------|----------------------|-----------------------------------------------------------------------------|
|                           | $< 3 \cdot 10^{-2} \text{ atm}$<br>$P_{Si}^*$ | $P_{Ti}^*$ |                      | $> 0,1$<br>$P_{Si}^*$ | $P_{Ti}^*$ |                      |                                                                             |
| Si dans TiSi <sub>2</sub> | 0                                             | /          | 20a et 16a           | -                     | /          | 20c et 17c           | Alliage<br>donneur<br>TiSi-TiSi <sub>2</sub>                                |
| Ti dans TiSi <sub>2</sub> | /                                             |            | 20b et 16b           | /                     | +          | 20d et 17b           |                                                                             |
| Si dans TiSi              | +                                             | /          | 20a et 16c           | -                     | /          | 20c et 17c           |                                                                             |
| Ti dans TiSi              | /                                             | +          | 20b et 16a           | /                     | +          | 20d et 17d           |                                                                             |

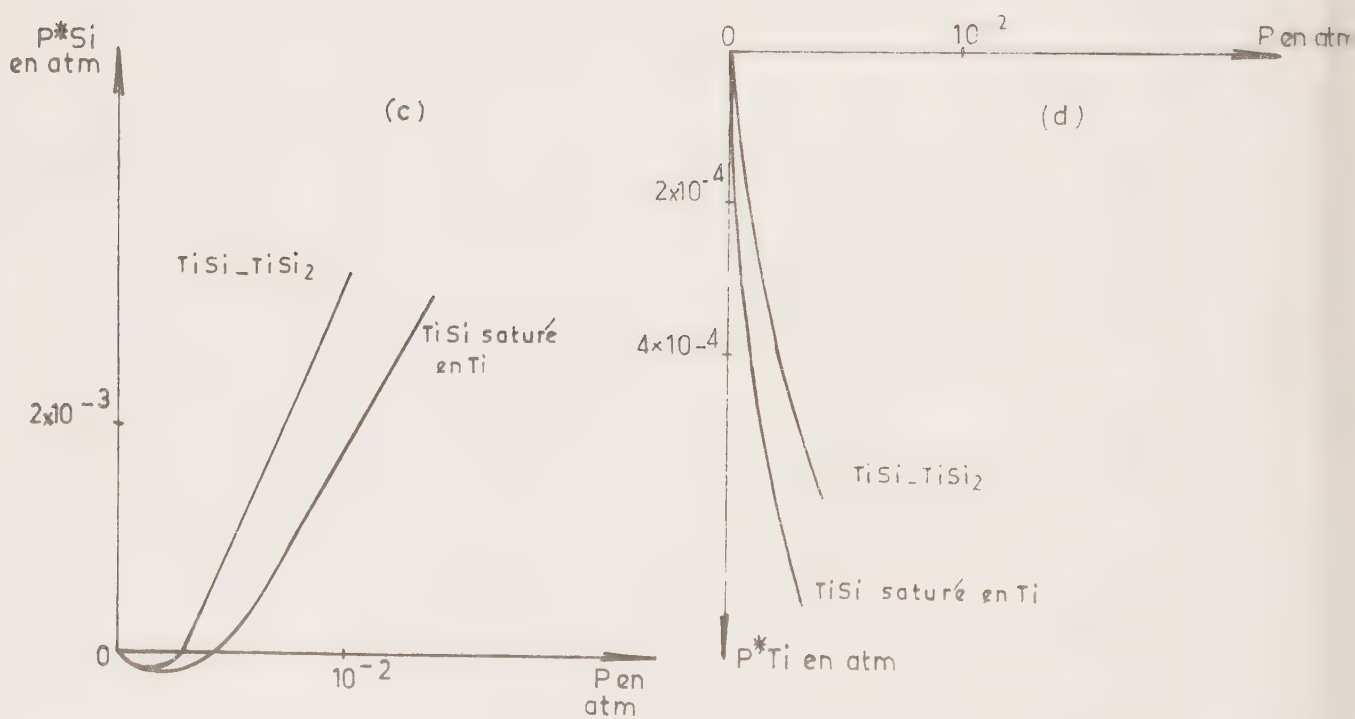


Alliage donneur  $TiSi_2-Si$   
à  $900^\circ C$

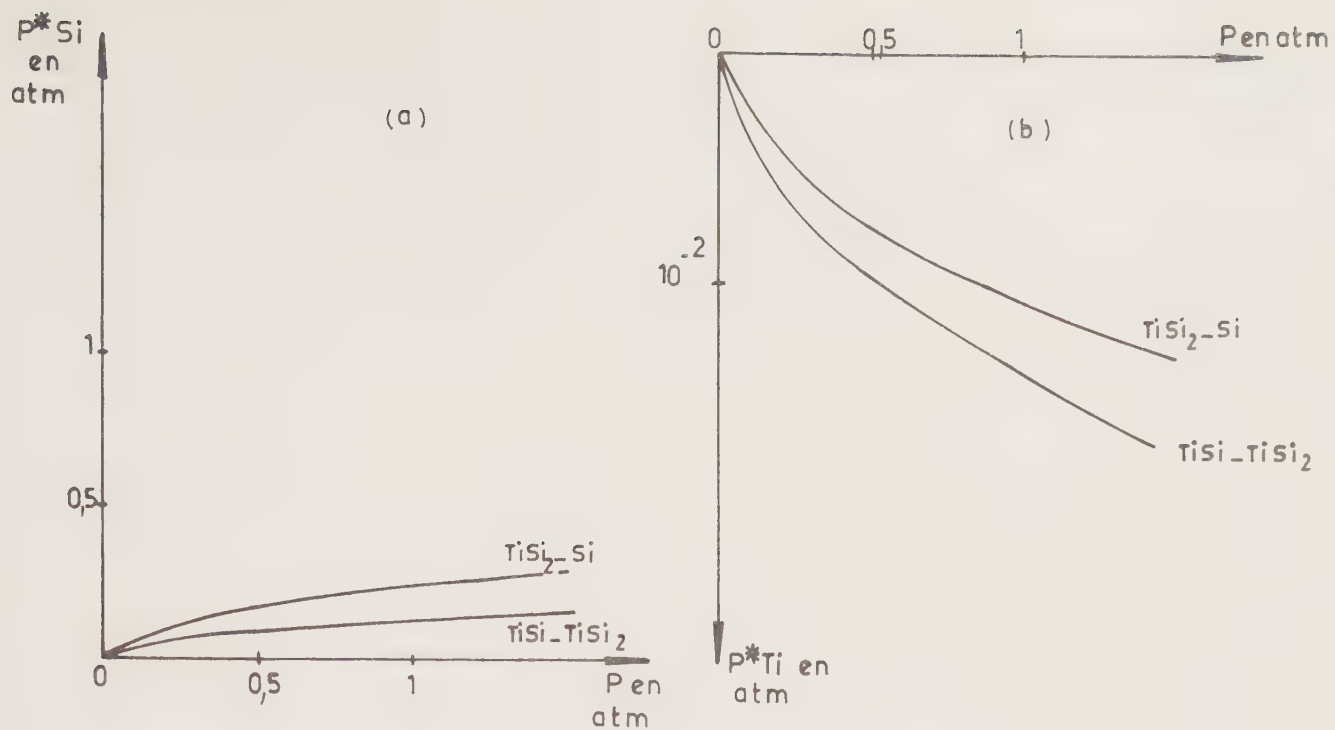
— Fig 15 —



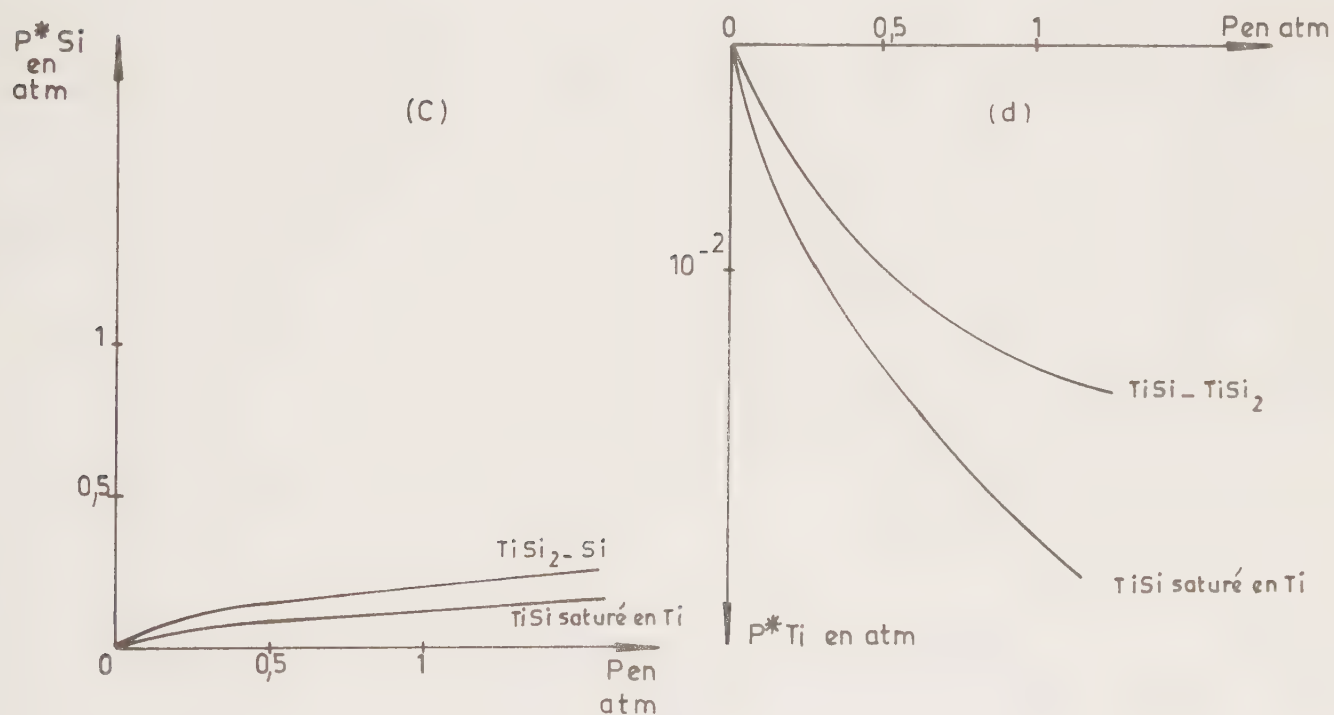
Dépot de  $TiSi_2$  à  $1000^\circ C$



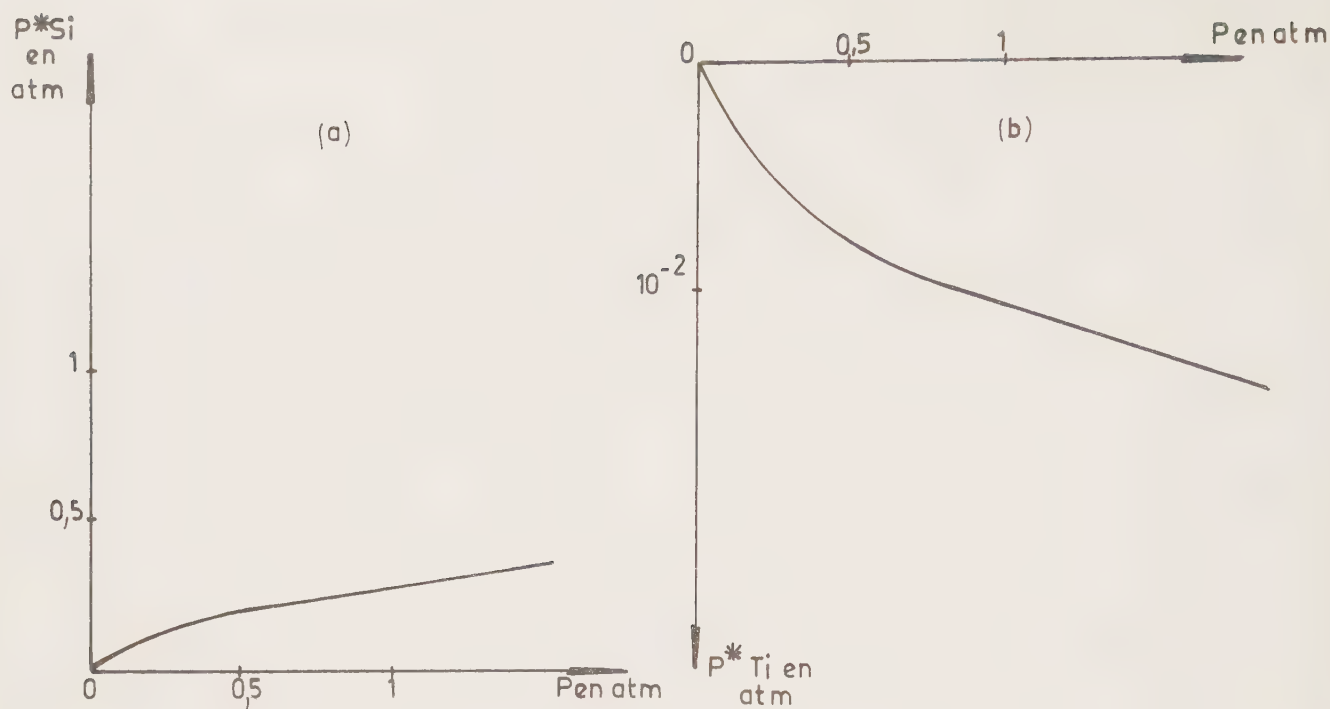
Dépot  $TiSi$  à  $1000^\circ C$



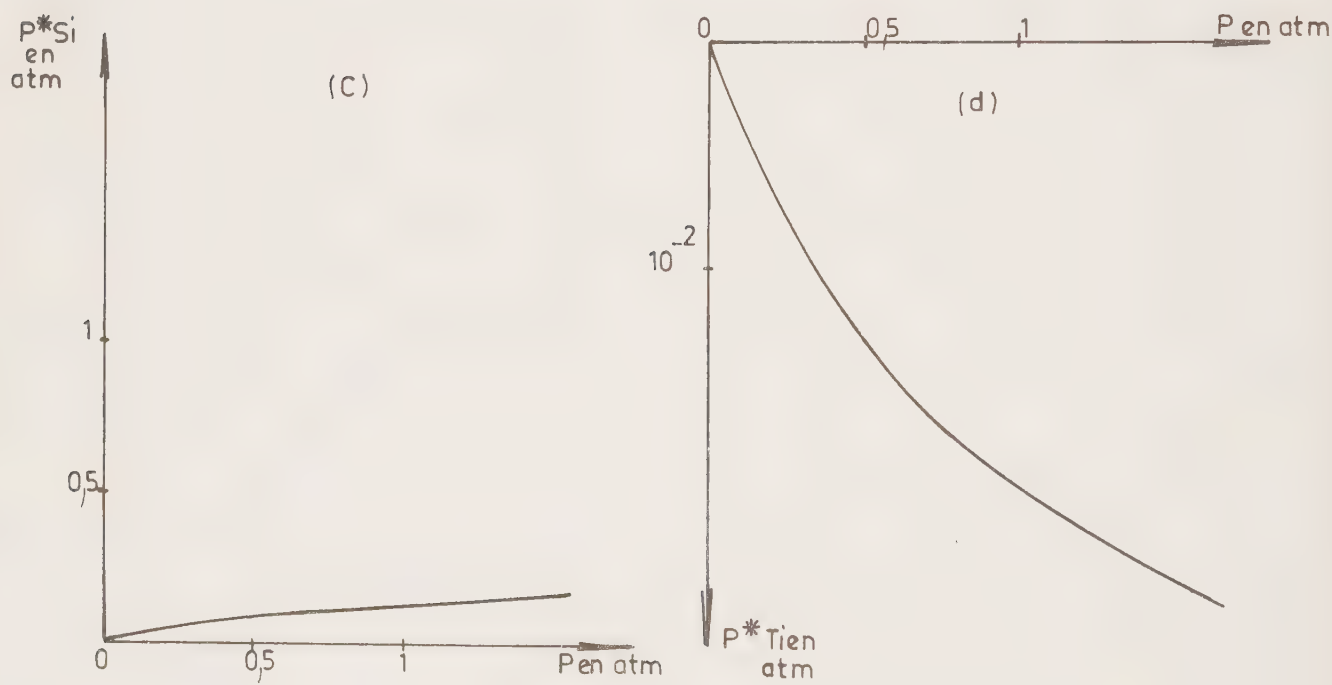
Dépot de  $TiSi_2$  à  $1000^\circ C$



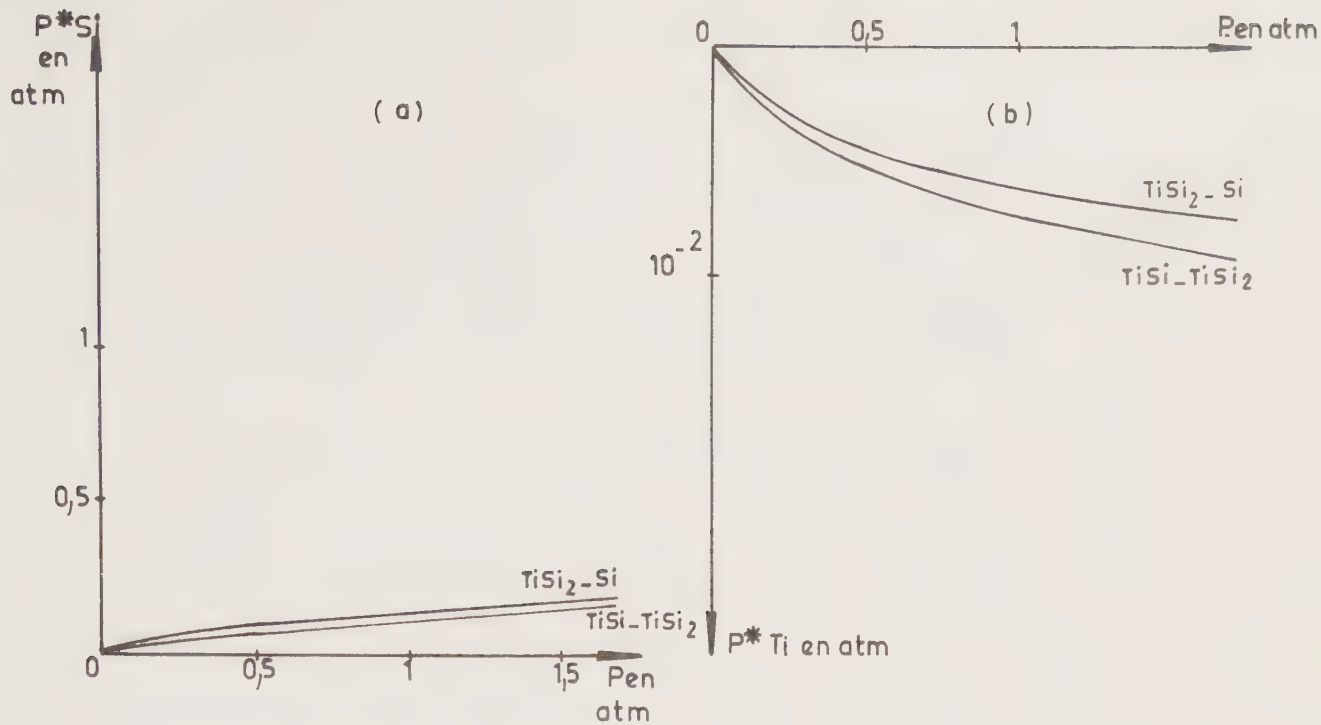
Dépot de  $TiSi$  à  $1000^\circ C$



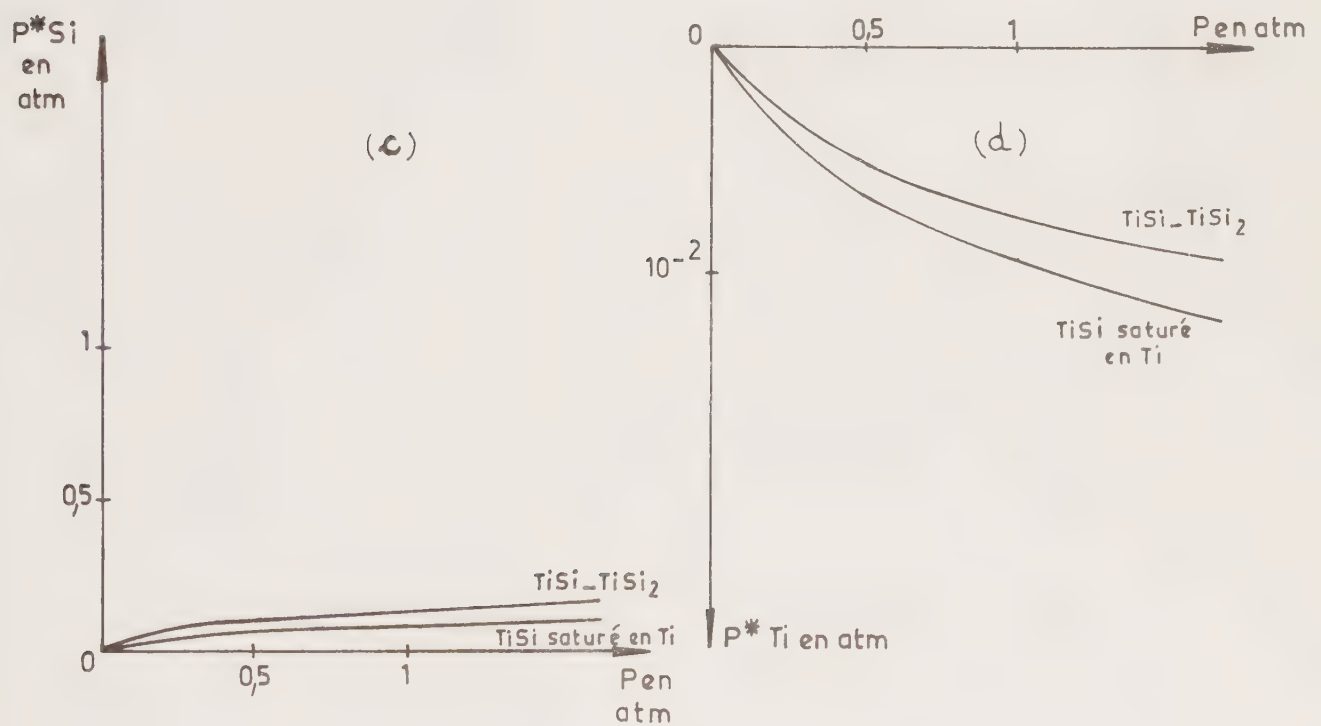
Alliage donneur  $TiSi_2-Si$  à  $1000^\circ C$



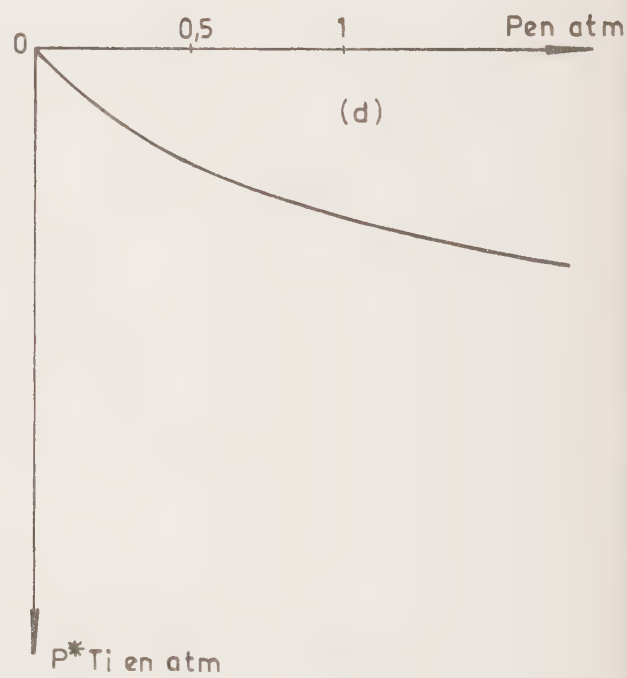
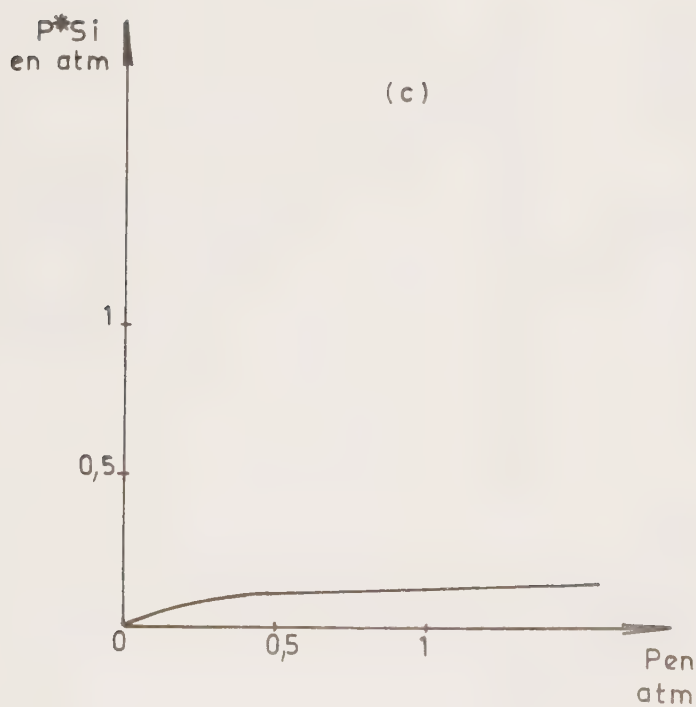
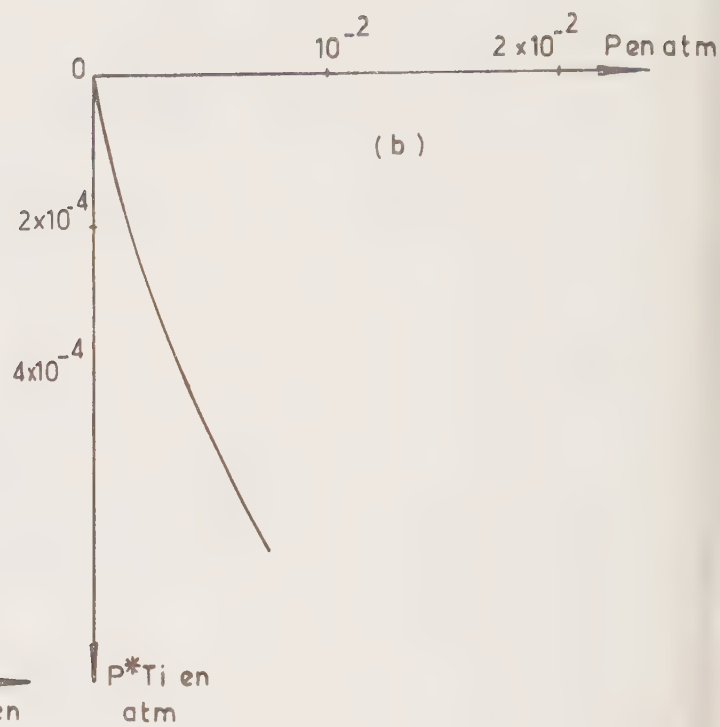
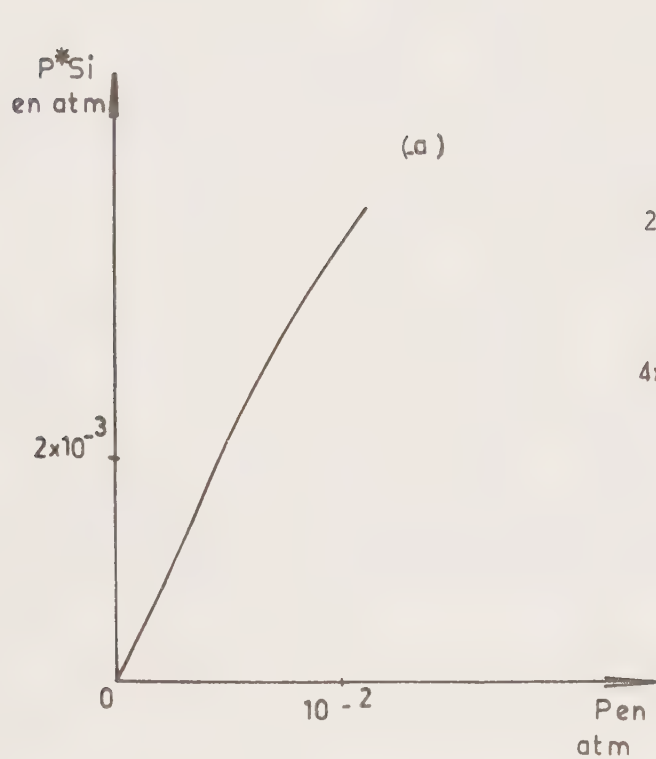
Alliage donneur  $TiSi-TiSi_2$  à  $1000^\circ C$



Dépot de  $TiSi_2$  à  $900^\circ C$



Dépot de  $TiSi$  à  $900^\circ C$



Alliage donneur  $\text{TiSi} - \text{TiSi}_2$

à  $900^\circ\text{C}$

— Fig 20 —

D'après ceux-ci le transport du titane devrait se produire entre 900°C et 1000°C, quelque soit la pression, alors que le silicium devrait se transporter dans le gradient inverse à partir de pressions faibles, inférieures à 0,1 atmosphère. Ainsi le transport de leurs composés ne serait possible qu'à basse pression.

Les expériences montrent bien une influence de la concentration d'iode, mais leurs résultats ne concordent pas avec les prévisions du calcul. A partir de l'alliage de  $\text{TiSi}_2\text{-Si}$ , le transport du disiliciure se ralentit en fonction de cette concentration mais il ne s'arrête que lorsqu'elle atteint des valeurs élevées. A partir de l'alliage  $\text{TiSi-TiSi}_2$ , on assiste à une inversion du sens de transport avec modification du produit au puits ; l'enrichissement en silicium du produit obtenu entre  $T_s = 1000^\circ\text{C}$  et  $T_p = 900^\circ\text{C}$  nous indique tout de même que le transport du titane est difficile dans ces conditions.

Ces divergences entre les prévisions du calcul et les résultats expérimentaux peuvent s'expliquer par l'existence des réactions d'échange dont on n'a pas tenu compte dans l'écriture des  $P^*$ . Ces réactions sont parfaitement plausibles entre le titane, le silicium et leurs iodures compte-tenu de l'analogie entre les systèmes binaires  $\text{Ti-I}_2$  et  $\text{Si-I}_2$ .

### V - 3 - Conclusion

Ainsi, dans le cas de phases binaires, les transports de deux constituants ne sont pas toujours indépendants l'un de l'autre.

Le calcul des paramètres  $P^*$  caractéristiques de ces

constituants isolés ne constitue pas un moyen de prévision suffisamment sûr ; il permet seulement de distinguer :

- les cas où les réactions individuelles restent prépondérantes,

- et ceux où d'autres réactions, propres aux alliages, devraient être également prises en considération.

Afin de mieux rendre compte de nos résultats expérimentaux, nous avons adopté une autre représentation du transport qui est exposée dans le chapitre suivant.

## CHAPITRE VI

### ESSAI de REPRESENTATION du MECANISME de TRANSPORT APPLICATION AU CONTROLE DE LA COMPOSITION AU PUIITS

#### VI - 1 - Choix d'un mécanisme possible

Toute réaction chimique de transport comporte trois étapes :

- les deux réactions solide-gaz, d'évaporation à la source et de condensation au puits,
- le mouvement des gaz entre ces deux zones.

Suivant les cas, l'une ou l'autre de ces étapes peut contrôler la réaction globale. On est donc amené à faire différentes hypothèses sur le processus régulateur et à en déduire les conséquences pour le transport des alliages binaires qui nous intéressent ici.

Cette démarche nous a conduit à distinguer trois cas possible :

Le premier est celui où l'une au moins des réactions solide-gaz est déterminante par sa cinétique ; cela peut se produire si l'un ou les deux constituants de l'alliage s'évaporent ou se condensent difficilement. Dans ces conditions, les solides et les gaz ne sont pas en équilibre et la composition du dépôt est conditionnée par les vitesses de réaction. Comme ces vitesses dépendent de la surface et de la composition des solides, qui varient en cours d'expérience, il y a toutes chances pour que la composition du dépôt évolue parallèlement.

N'ayant jamais observé ce phénomène dans notre étude, nous pouvons supposer que les réactions chimiques n'interviennent que par leurs propriétés thermodynamiques et que les équilibres s'établissent aussi bien à la source qu'au puits.

La composition des gaz à la source est alors fixée par les paramètres suivants : température, pression et activités des constituants de l'alliage traité. Elle est constante tout au long d'une expérience, dans la mesure où la composition de l'alliage se maintient dans un même domaine à deux phases.

Par contre, l'équilibre qui s'établit au puits peut dépendre non seulement de celui à la source mais aussi du mode de transfert de matière.

Supposons que le transfert des constituants A et B de l'alliage impose sa cinétique. Les flux  $\phi_A$  et  $\phi_B$  qui arrivent au puits dépendent de paramètres physiques comme les coefficients de

diffusion des différentes espèces gazeuses. Il y a donc peu de chances que leur rapport  $\frac{\phi_A}{\phi_B}$  ait une valeur simple correspondant à la stoechiométrie de l'une ou l'autre des phases du système A - B ; dans ces conditions, le produit au puits devrait être le plus souvent biphasé.

Comme nos essais ont conduit systématiquement à des dépôts monophasés, nous pouvons en conclure que le transfert des gaz n'était pas le processus régulateur.

Une dernière hypothèse, qui est parfaitement compatible avec nos résultats, consiste à relier directement l'équilibre solide-gaz qui s'établit au puits à celui qui règne à la source ; dans cette représentation, les gaz formés à la source se remettraient simplement en équilibre au puits sous l'effet de la différence de température.

La formation de dépôts monophasés est alors probable ; ce sont en effet les seuls alliages où les activités des constituants A et B peuvent varier en fonction de la composition et s'ajuster de manière à rétablir l'équilibre de la phase gazeuse.

Le rapport des flux  $\frac{\phi_A}{\phi_B}$  est alors fixé par la composition du dépôt ; pour un dépôt  $A_zB$ , il doit satisfaire à la relation :

$$\frac{\phi_A}{\phi_B} = \frac{\text{nombre d'atomes A transférés}}{\text{nombre d'atomes B transférés}} = z(a)$$

Il s'agit de savoir de quelle manière le mouvement des gaz peut s'adapter à cette contrainte ; le mode d'écoulement piston

est une solution classique qui correspond à une représentation simple du processus de transport.

En effet, on peut envisager que le transport s'effectue de la façon suivante. A chaque instant une fraction des iodures formés à la source est transférée au puits ; elle s'y remet en équilibre avec dépôt d'un alliage monophasé et production de nouveaux iodures et d'iode ; ces gaz, recyclés à la source, amorceront un autre cycle de transport en formant avec l'alliage traité une fraction d'iodures identique à la première.

Ceci revient à distinguer deux fractions de volume dans les gaz présents à la source et au puits :

$$V_s = V_s^o + dV_s$$

$$V_p = V_p^o + dV_p$$

Une partie importante,  $V_s^o$  ou  $V_p^o$ , est considérée comme figée et le transport repose sur le prélèvement et l'échange des petits volumes  $dV_s$  et  $dV_p$ .

Ces prélèvements  $dV_s$  et  $dV_p$  doivent satisfaire à deux conditions qui portent sur leurs valeurs relatives mais ne préjugent en rien de leurs valeurs absolues ; leur échange entre source et puits doit permettre le dépôt convenable (relation a) et ne provoquer ni consommation ni production d'iode.

## VI- 2 - Représentation mathématique du transport et

## application au contrôle de la composition des produits

A l'aide d'un système d'équations représentant le transport, nous nous proposons de prévoir la composition du dépôt au puits en fonction des conditions opératoires : températures, pression et composition de l'alliage traité.

La composition des phases gazeuses se calcule en appliquant la loi d'action de masse aux équilibres des systèmes  $A-I_2$  et  $B-I_2$  (annexe 2). A la source, elle est définie par les activités  $m$  de A et  $n$  de B dans l'alliage biphasé. Au puits, elles dépendent des activités  $x$  et  $y$  dans le dépôt.

Le transport se décrit par un système de quatre équations qui exprime les différentes contraintes et dont la résolution, quoique difficile, permet de déterminer  $x$  et  $y$  et les deux autres inconnues,  $s$  et  $t$ , pressions d'iode moléculaire à la source et au puits.

### VI- 2 - 1 - Les équations

Les quatre équations représentatives du transport sont détaillées en annexe 3. Nous ne préciserons ici que leur signification :

- l'équation  $F_1(x, y, t, s) = 0$  traduit l'égalité des pressions totales qui règnent à la source et au puits ; cette relation est impérative dans les conditions opératoires adoptées.

- l'équation  $F_2(x, y, t, s) = 0$  correspond à un bilan de matière et traduit la conservation de l'iode introduit,

- l'équation  $F_3(x, y, t, s) = 0$  exprime la relation entre les volumes  $dV_s$  et de  $dV_p$  et la composition de la phase déposée :

$$\frac{\phi_A}{\phi_B} = \frac{\text{nombre d'atomes A dans } dV_s - \text{nombre d'atomes A dans } dV_p}{\text{nombre d'atomes B dans } dV_s - \text{nombre d'atomes B dans } dV_p} = z$$

pour un dépôt de composition  $AzB$ .

- l'équation  $F_4(x, y) = 0$  relie les activités  $x$  et  $y$  dans le dépôt. Quand celui-ci présente un domaine d'homogénéité,  $F_4 = 0$  est définie par les deux équations paramétriques :

$$x = f(z)$$

$$y = g(z)$$

$x$  et  $y$  étant alors des fonctions de  $z$ , on est ramené à un système de trois équations à trois inconnues  $z, t, s$ .

#### VI- 2 - 2 - Résolution

Parmi les différentes méthodes d'optimisation, nous avons choisi d'utiliser celle dite du gradient (60). Nous rappelons brièvement son principe.

On recherche des minimums nuls d'une fonction  $S$  définie par les relations :

$$S = F_1^2 + F_2^2 + F_3^2 = \sum_{i=1}^3 F_i^2$$

On choisit pour cela une variable  $k$  dite de position et on montre que la dérivée  $\frac{ds}{dk}$  est toujours négative si  $z$ ,  $t$ ,  $s$  varient de manière que :

$$\frac{dz}{dk} = - \sum_{i=1}^3 F_i \frac{\partial F_i}{\partial z},$$

$$\frac{dt}{dk} = - \sum_{i=1}^3 F_i \frac{\partial F_i}{\partial t},$$

$$\frac{ds}{dk} = - \sum_{i=1}^3 F_i \frac{\partial F_i}{\partial s},$$

Au bout d'un certain temps, on doit donc atteindre un minimum.

L'application de cette méthode d'analyse numérique au système d'équation précédent nécessite l'emploi d'un ordinateur et un programme en langage fortran a été élaboré.

Elle présente deux difficultés. La première réside dans le choix du pas attribué à la variable  $k$ . Ce dernier ne doit pas être ni trop grand, sinon c'est la divergence, ni trop petit, sinon la convergence est très lente.

Cette question a été résolue en prévoyant dans le programme, la possibilité de deux manoeuvres de pupitrage qui permettent de multiplier ou de diviser le pas  $k$  à volonté.

Le deuxième problème, plus délicat, concerne le choix des valeurs initiales  $z_0$ ,  $t_0$ ,  $s_0$  qui ne peut être arbitraire. En effet, les solutions obtenues en dépendent énormément puisque la machine se contente

de chercher le minimum nul de la surface  $S(z, t, s)$  le plus voisin du point de départ des coordonnées  $z_0, t_0, s_0$ . C'est pourquoi, nous avons opéré en deux étapes. Dans la première, nous égalons les paramètres  $t$  et  $s$ . En effet, nous pensons que ceux-ci ne doivent pas avoir des valeurs très différentes dans la mesure où le gradient de température n'est pas trop important.

Le système se ramène alors à deux équations à deux inconnues  $s$  et  $t$ .

Si nous admettons en outre, que l'iode est équiréparti entre les deux enceintes  $S$  et  $P$ , une valeur approchée  $e$  de  $t$  peut être calculée. Nous déterminons alors, au voisinage de  $e$ , les valeurs correspondantes de la fonction  $S$ .

Les conditions initiales sont choisies à partir des valeurs du couple  $z$  et  $t$  qui rendent la somme  $S$  la plus petite.

La seconde étape du calcul, c'est-à-dire l'application de la méthode du gradient, est entreprise sur ces bases. Les solutions finales obtenues peuvent donc être considérées comme valables.

### VI - 3 - Résultats et discussions

Le cas du binaire titane-silicium se prête bien à la mise au point de la méthode de calcul et il a permis d'en tester la validité.

Les résultats sont réunis au tableau 21.

Tableau 21

| Alliage donneur       | Gradient de température            | $n_0$ nombre de moles d'iode / $\text{cm}^3 \times 10^{-6}$ | activité x du silicium dans le dépôt | produit correspondant | produit déposé expérimentalement |
|-----------------------|------------------------------------|-------------------------------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------|----------------------------------|
| $\text{TiSi}_2$ -Si   | $900^\circ \rightarrow 1000^\circ$ | 5                                                           | 0,999867                             | $\text{TiSi}_2$       | $\text{TiSi}_2$                  |
|                       |                                    | 25                                                          | 0,953241                             | $\text{TiSi}_2$       | $\text{TiSi}_2$                  |
|                       |                                    | 50                                                          | 0,849721                             | $\text{TiSi}_2$       | $\text{TiSi}_2$                  |
|                       |                                    | 100                                                         | 0,833717                             | $\text{TiSi}_2$       | $\text{TiSi}_2$                  |
| $\text{TiSi}_2$ -TiSi | $900^\circ \rightarrow 1000^\circ$ | 5                                                           | 0,500362                             | TiSi                  | TiSi                             |
|                       |                                    | 25                                                          | 0,45565                              | TiSi                  | TiSi                             |
|                       |                                    | 35                                                          | 0,44972                              | TiSi                  | TiSi                             |
|                       |                                    | 50                                                          | pas de solution                      |                       |                                  |
| $\text{TiSi}_2$ -TiSi | $1000^\circ \rightarrow 900^\circ$ | 50                                                          | 0,69586                              | $\text{TiSi}_2$       | $\text{TiSi}_2$                  |
|                       |                                    | 100                                                         | 0,69835                              | $\text{TiSi}_2$       | $\text{TiSi}_2$                  |

Les valeurs calculées des activités du métal et du silicium sont compatibles avec la nature chimique des dépôts obtenus ; d'autre part, elles varient de manière prévisible en fonction de la concentration initiale d'iode. Nous avons vu, en effet, que dans un gradient  $T_s < T_p$ , le transport de silicium est défavorisé par une augmentation de la concentration totale en iode. Il en résulte alors un enrichissement progressif en métal des phases transportées. Au contraire, si  $T_p$  est inférieur à  $T_s$ , l'effet inverse est obtenu et le dépôt d'une phase riche en silicium se produit.

Toutefois, les siliciures de titane possèdent des domaines d'homogénéité étroits et il est très difficile de déterminer leur composition avec une précision suffisante. Nous avons donc été conduit à rechercher un autre système métal-silicium qui possède les qualités suivantes :

- caractéristiques thermodynamiques bien établies (d'une part du binaire lui-même, d'autre part des équilibres métal-iode).

- existence d'un siliciure présentant un écart à la stoechiométrie facilement mesurable.

Le système Fe-Si réunit ces conditions avec le monosiliciure dont le domaine d'homogénéité s'étend de 33,2 à 34,2 % en masse de silicium (23). Selon Schubina et Coll (57) les propriétés magnétiques de cette phase varient suffisamment pour permettre une mesure de l'écart à la stoechiométrie, au moins en prenant certaines

précautions. En effet, à température inférieure à 600°C, la susceptibilité magnétique du monosiliciure dépend de l'histoire thermique des échantillons (58).

A plus haute température, une loi de Curie-Weiss est obtenue et la température de Curie varie largement dans le domaine d'homogénéité de FeSi (59).

Comme un dosage chimique du fer est également possible, nous disposons de deux techniques pour évaluer la stoechiométrie des échantillons.

En outre, le mode opératoire approprié au transport de monosiliciure nous est déjà familier. Nous en rappellerons brièvement les conditions,

$$T_s = 720^{\circ}\text{C}$$

$$T_p = 820^{\circ}\text{C}$$

- composition de l'alliage donneur FeSi-Fe<sub>3</sub>Si
- quantité d'iode comprise entre 6 et  $120 \times 10^{-6}$  moles par cm<sup>3</sup>.

C'est pourquoi, nous avons confronté dans ce cas, résultats théoriques et expérimentaux.

#### VI - 3 - 1 - Calcul de la composition du monosiliciure de fer transporté quand la concentration initiale d'iode varie

Les résultats dépendent des valeurs de  $z$  attribuées aux limites du domaine d'homogénéité du monosiliciure. Nous avons utilisé

les données fournies par (61) d'après lesquelles  $z$  serait compris entre 0,985 et 1,011. Les solutions obtenues dépendent évidemment de ces dernières valeurs et ne peuvent être discutées que par rapport à elles.

Le tableau (22) montre qu'elles sont compatibles avec le dépôt de monosiliciure de fer. Tous les cristaux transportés doivent être riches en métal, les variations de chiffres portant sur les dernières décimales n'étant pas significatives.

| $n_0$ concentrations<br>initiales en iode<br>moléculaire $\times 10^{-6}/\text{cm}^3$ | $z = \frac{\text{Fe}}{\text{Si}}$ |
|---------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|
| 6                                                                                     | 1,00852                           |
| 12                                                                                    | 1,00848                           |
| 30                                                                                    | 1,00845                           |
| 60                                                                                    | 1,00843                           |
| 120                                                                                   | 1,00840                           |

Tableau 22

VI- 3 - 2 - Mesure de la composition des cristaux de fer déposés

Des mesures de susceptibilité magnétique ont été d'abord entreprises. Aucun résultat n'en a été tiré car les cristaux de FeSi, initialement paramagnétique, affichent une ferromagnétisme

après avoir subi un cycle de température.

Nous avons abandonné cette méthode pour doser chimiquement le fer. Les cristaux de FeSi sont mis en solution dans du bifluorure d'ammonium en présence d'acide perchlorique dilué. Après avoir chassé les fluorures, le fer est réduit à l'état II par du trichlorure de titane dont l'excès est éliminé par l'addition du bichromate de potassium. Le point final de cette réaction est repéré grâce à la disparition de la couleur bleue obtenue par l'addition préalable de quelques gouttes d'acide arséniotungstique. Le dosage du fer II par le bichromate est alors entrepris. Les résultats de ces différents dosages sont réunis au tableau 23.

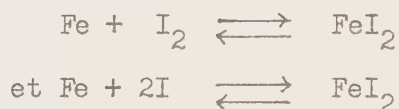
| $n_0$ concentration<br>initiale en iode<br>moléculaire $\times 10^{-6}$ moles<br>/cm <sup>3</sup> | $z = \frac{\text{Fe}}{\text{Si}}$ |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|
| 6                                                                                                 | 1,02 $\pm$ 0,02                   |
| 12                                                                                                | 1,017 $\pm$ 0,02                  |
| 30                                                                                                | 1,06 $\pm$ 0,02                   |
| 60                                                                                                | 1,044 $\pm$ 0,02                  |
| 120                                                                                               | 1,07 $\pm$ 0,02                   |

Tableau 23

Tous les cristaux obtenus sont très riches en métal et leur composition indique que le domaine d'homogénéité du monosiliciure

est plus étendu que prévu. On peut d'ailleurs admettre que les produits ont sensiblement la même composition quelque soient les conditions du transport ; en effet, les écarts entre les mesures ne sont probablement pas significatifs car la méthode d'analyse est relativement imprécise en raison des difficultés qu'il y a à apprécier la disparition de la couleur bleue.

Cette conclusion rejoint celle issue des calculs laquelle n'a fait ressortir aucune variation de composition. Ceci est dû, selon nous, au fait suivant : dans le domaine biphasé,  $\text{FeSi} - \text{Fe}_3\text{Si}$ , la grande valeur de l'activité du métal entraîne que les équilibres :



sont prépondérants. Comme la pression partielle d'iode atomique est très faible aux températures des essais, la dissociation thermique du diiodure de fer est peu sensible à la pression.

#### VI- 4 - Conclusion

Bien que l'absence de données thermodynamiques cohérentes ait limité l'application de cette méthode de calcul aux siliciures de titane et de fer, les résultats obtenus sont assez encourageants : en effet, la nature chimique des phases transportées et celle prévue par le calcul concordent dans tous les cas. En particulier, lorsque l'alliage donneur est constitué des phases  $\text{TiSi} - \text{TiSi}_2$ , le système d'équations proposées rend compte de l'inversion du sens du transport quand la pression augmente. Les diverses hypothèses que nous avons

faites, permettent donc de décrire le transport d'une manière satisfaisante quand celui-ci est contrôlé seulement par des équilibres.



## CHAPITRE VII

### LES REACTIONS CHIMIQUES DE TRANSPORT COMME METHODE DE CRISTALLOGENESE

#### VII - 1 - Introduction

L'importance pratique des réactions chimiques de transport justifie l'intérêt que nous leur avons porté.

Comme applications, on peut déjà citer la détermination de certaines grandeurs thermodynamiques (62), la synthèse de nouveaux composés (63), la purification de matériaux. Nos essais (tableau 10 à 13) ont montré, en particulier, que le dépôt au puits est constitué de composés purs jusqu'à ce que les deux phases de l'alliage traité soient totalement séparées. Ainsi, grâce à leurs effets de séparation et à la bonne définition des produits, les réactions de transport représentent un moyen éventuel de purification dans la mesure où elles sont soigneusement contrôlées.

Mais il s'agit surtout d'une méthode de cristallogénèse qui a déjà beaucoup contribué aux études structurales (64). En effet, les produits transportés se présentent sous forme de monocristaux

dont les dimensions peuvent atteindre plusieurs millimètres sans précautions opératoires particulières.

Ainsi, grâce aux températures peu élevées qu'elle demande, cette méthode chimique complète utilement les procédés métallurgiques de détermination de diagramme de phases dans un système binaire. Elle devient particulièrement intéressante dans les deux éventualités suivantes.

- La phase recherchée est stable à température ambiante mais ne peut être fondue en raison d'une transformation dans l'état solide ; dans ce cas, la réalisation de transports en phase gazeuse est souvent plus commode que la mise au point d'un procédé de cristallisation en milieu liquide.

- La phase étudiée peut être préparée à température élevée mais elle risque d'évoluer au refroidissement par suite d'une transformation à température moyenne ou d'une précipitation de la phase voisine lorsque l'étendue de son domaine d'homogénéité croît avec la température. Les monocristaux sont alors plus facilement obtenus à l'état métastable que les échantillons polycristallins.

Comme quelques siliciures et germaniures de fer posaient de tels problèmes de préparation, ils ont été choisis à titre d'épreuve.

#### VII - 2 - Exemples de monocristallisation de phases stables à basse température

Ils concernent les siliciure et germaniure suivants :  
 $\text{FeSi}_{2\beta}$  et " $\text{Fe}_6\text{Ge}_5$ ".

VII - 2 - 1 - Cas du disiliciure  $\text{FeSi}_{2\beta}$  :

Le disiliciure de fer existe sous deux formes  $\alpha$  et  $\beta$  .  
Cette transformation de phases a retenu l'attention il y a déjà plusieurs années car elle s'accompagne d'un changement intéressant de propriétés électriques : la phase  $\beta$  est semi-conductrice avec un pouvoir thermoélectrique élevé, alors que la phase  $\alpha$  possède un caractère métallique.

Il était toutefois difficile d'interpréter cette transition car la structure de la variété  $\beta$  restait inconnue en raison de l'échec des essais de monocristallisation.

Cette monocristallisation a pu être réalisée au laboratoire, par R. Wandji (31). La mise au point des conditions opératoires a présenté quelques difficultés car la composition de l'alliage donneur et le gradient de température ont une grande influence sur le résultat du transport (tableau 24).

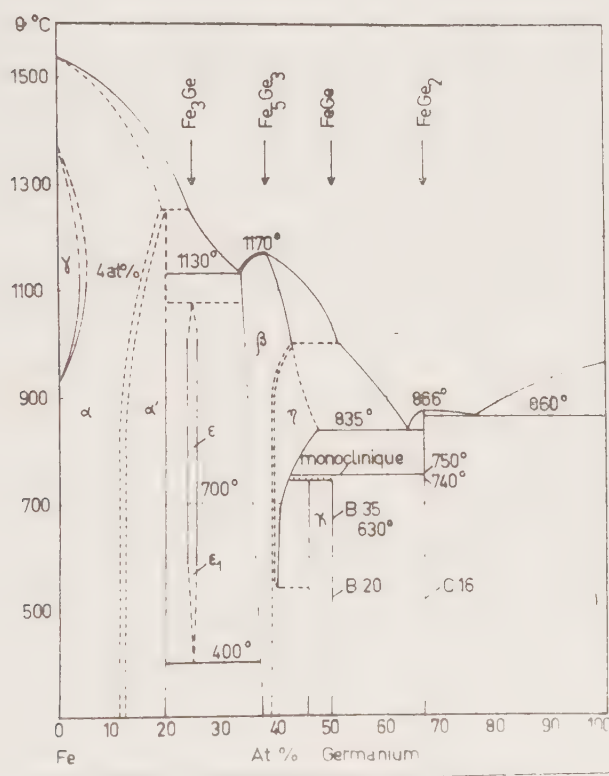
Il faut souligner que, seul, l'emploi d'un alliage donneur biphasé a permis d'obtenir les monocristaux cherchés ; les essais auraient échoué si l'alliage placé à la source avait été monophasé et composé du siliciure  $\text{FeSi}_{2\beta}$  pur.

Tableau 24

| Alliage donneur                     | Température °C |     | $n_0$ nombre de molécules d'iode moléculaire $\times 10^{-6}/\text{cm}^3$ | durée          | Produit déposé au puits                                  |
|-------------------------------------|----------------|-----|---------------------------------------------------------------------------|----------------|----------------------------------------------------------|
| $\text{FeSi}_\beta$ -Si             | 750            | 825 | $< 12$<br>$30 > n_0 > 12$<br>$> 90$                                       | 7j<br>7j<br>7j | /<br>Si<br>Si                                            |
|                                     | 825            | 750 |                                                                           |                |                                                          |
| $\text{FeSi}-\text{FeSi}_{2\beta}$  | 750            | 825 | 6 à 20<br>$> 90$                                                          | 7j<br>7j       | néant<br>très faible transport de $\text{FeSi}_{2\beta}$ |
|                                     | 825            | 750 |                                                                           |                |                                                          |
| $\text{FeSi}-\text{FeSi}_{2\alpha}$ | 1050           | 900 | 12                                                                        | 7j             | FeSi                                                     |
|                                     | 1030           | 900 | "                                                                         | 7j             | $\text{FeSi}_{2\beta}$                                   |
|                                     | 1010           | 900 | "                                                                         | 7j             | néant                                                    |
|                                     | 1030           | 930 | "                                                                         |                | $\text{FeSi}_{2\alpha}$                                  |
|                                     | 1030           | 910 | $6 < n_0 < 12$                                                            |                | $\text{FeSi}_{2\beta}$                                   |
|                                     | 1030           | 870 |                                                                           |                | $\text{FeSi}_{2\beta}$                                   |

## VII - 2 - 2 - Cas du germaniure de fer $\text{Fe}_6\text{Ge}_5\kappa$

Dans une étude sur les germaniures de fer de teneur en germanium comprise entre 40 et 72 at%, M. Richardson (65) avait confirmé l'existence d'une phase,  $\kappa$ , à 45,5 at% Ge (figure 21). Il avait essayé de la préparer par réaction de transport avec l'iode ou le brome, mais les cristaux obtenus, systématiquement maclés, s'étaient révélés inutilisables pour une détermination de structure.



Le Diagramme Fe - Ge

-figure 21-

Tableau 25

Essais de transport effectués sur des alliages Fe - Ge

(durée : 5 jours)

| Echantillon traité     | Températures °C            |                           | Nombre de molécules d'iode/cm <sup>3</sup><br>X 10 <sup>-6</sup> | Produit au puits   | Résidu à la source |
|------------------------|----------------------------|---------------------------|------------------------------------------------------------------|--------------------|--------------------|
|                        | T <sub>s</sub><br>(source) | T <sub>p</sub><br>(puits) |                                                                  |                    |                    |
| κ + Fe Ge              | 500                        | 460                       | 1,5 à 15                                                         | Ge                 | κ + Fe Ge          |
|                        | 640                        | 600                       | 1,3 à 13                                                         | Ge                 | "                  |
|                        | 740                        | 700                       | 1,2 à 12                                                         | Fe Ge <sub>2</sub> | "                  |
| β ou η<br>+ κ          | 500                        | 460                       | 1,5 à 15                                                         | Fe Ge (B 20)       | β + κ              |
|                        | 640                        | 600                       | 1,3 à 13                                                         | Fe Ge (B 35)       | η + κ              |
|                        | 740                        | 700                       | 1,2 à 12                                                         | Fe Ge (B 35)       | η + κ              |
| β à<br>37,5 at %<br>Ge | 500                        | 460                       | 1,5 à 15                                                         | β                  | β                  |
|                        | 640                        | 600                       | 1,3 à 13                                                         | "                  | "                  |
|                        | 740                        | 700                       | 1,2 à 12                                                         | "                  | "                  |
| 39,8 at %<br>Ge        | 550                        | 500                       | 1,5 à 15                                                         | Fe Ge (B 35)       | β                  |
|                        | 600                        | 500                       | 1,4 à 14                                                         | Fe Ge (B 35)       | "                  |
|                        | 590                        | 560                       | 1,4 à 14                                                         | Fe Ge (B 35)       | "                  |
|                        | 590                        | 575                       | 1,4 à 14                                                         | + κ à 575°C        | "                  |
|                        | 675                        | 615                       | 1,3 à 13                                                         | κ                  |                    |
|                        | 700                        | 650                       | 1,25 à 12,5                                                      | κ                  |                    |
|                        | 740                        | 700                       | 1,2 à 12                                                         | η                  |                    |
|                        |                            |                           |                                                                  |                    |                    |

Il nous a paru utile, en collaboration avec B. Malaman, de tenter à nouveau cette cristallisation en perfectionnant les conditions opératoires des réactions de transport (74).

Afin de préciser les réactions de l'iode sur les germaniures de fer, nous avons d'abord effectué des essais à différentes températures et sur une série d'alliage dont les compositions encadrent celle de la phase cherchée.

A partir des alliages voisins à deux phases, le transport du germanium est plus rapide que celui du fer et les produits sont fortement enrichis en métalloïde (tableau 25). C'est seulement dans le domaine de la phase  $\beta$  que l'activité du métal devient suffisamment élevée pour que le dépôt conserve sensiblement la composition de l'alliage traité.

Ainsi, à partir d'un échantillon à 45,5 at % Ge, la formation de la phase  $\kappa$  au puits résulte surtout de la réaction entre le monogermaniure et la phase  $\beta$  qui se déposent successivement ; il s'agit là d'une minéralisation isotherme et les cristaux obtenus sont de très mauvaise qualité.

Les résultats de ces essais permettaient cependant de prévoir l'existence d'un alliage donneur favorable au transport du germaniure cherché ; sa composition doit se situer entre celle de la phase  $\beta$  traitée initialement (37,5 at % Ge) et celles de la phase  $\eta$  en équilibre avec  $\kappa$ .

Cet alliage a été défini ; à 39,8 at % Ge, il est probablement constitué des deux phases  $\beta$  et  $\eta$  . Des transports ont été effectués en veillant à ce que la composition du solide à la source reste voisine de sa valeur initiale (écarts inférieurs à 0,1 at % Ge). Ils ont permis de préparer directement la phase  $\kappa$  et leurs résultats ont confirmé l'influence prévisible de la température sur les vitesses relatives de transport du fer et du germanium (tableau 25).

La plupart des cristaux de  $\kappa$  ainsi obtenus présentent encore une macle multiple. Toutefois, comme ce maclage est plus ou moins important suivant les conditions de croissance, nous avons pu isoler des fragments monocristallins en réalisant le transport sous faible pression d'iode et dans le gradient de température 590 - 560 °C ; le dépôt de  $\kappa$  se produit alors dans une zone intermédiaire à 575 °C environ.

De ce fait, une étude cristallographique a été entreprise par B. Malaman.

### VII - 2 - 3 - Conclusions

Ces deux exemples soulignent l'intérêt que présente le choix d'alliages donneurs biphasés comme échantillons à la source : en effet, c'est ce mode opératoire et lui seul qui a permis de mener à bien les essais de monocristallisation des phases  $\text{FeSi}_{2\beta}$  et  $\text{Fe}_6\text{Ge}_5\kappa$ .

Il pourrait être étendu au transport chimique en système ternaire. Dans ce cas, il faudrait traiter un alliage triphasé pour définir la composition des gaz à la source. Si le déplacement des équilibres solide - gaz reste le processus déterminant, les valeurs au puits de la pression et de la température doivent encore fixer les activités des constituants du dépôt. Toutefois, cette contrainte n'imposerait plus la formation d'une phase ternaire unique et il pourrait tout aussi bien apparaître un mélange de deux phases. Quelques essais effectués au laboratoire ont confirmé cette conclusion (66).

### VII - 3 - Monocristallisation de phases qui, préparées à températures élevées, peuvent évoluer au refroidissement

#### VII - 3 - 1 - Cas du siliciure $\text{Fe}_5\text{Si}_3$

Cette phase n'est stable qu'entre 825 °C et 1090 °C et il est difficile de l'obtenir pur à la température ordinaire. Même après une trempe énergique, les échantillons polycristallins sont toujours partiellement décomposés en la solution solide  $\alpha'$  et le monosiliciure.

Après l'étude générale consacrée au transport des différents siliciures de fer (Tableau 13), des essais ont été repris avec

avec l'alliage donneur suivant :  $\text{Fe}_5\text{Si}_3$  solution solide  $\alpha_2$ .

Le tableau 26 qui résume leurs résultats indique les conditions de monocristallisation du siliciure  $\text{Fe}_5\text{Si}_3$ .

Un refroidissement assez rapide de cristaux permet d'éviter la transformation :  $\text{Fe}_5\text{Si}_3 \rightarrow \alpha' + \text{FeSi}$  probablement à cause de la diminution du nombre de défauts bidimensionnels.

| Alliage de départ                   | $T_s$<br>en °C | $T_p$<br>en °C | Quantité no<br>d'iode en<br>$10^{-6}$ moles/cm <sup>3</sup> | Produit<br>déposé        |
|-------------------------------------|----------------|----------------|-------------------------------------------------------------|--------------------------|
| $\text{Fe}_5\text{Si}_3 - \alpha_2$ | 970            | 1010           | 5                                                           | néant                    |
|                                     |                |                | 25                                                          | $\text{Fe}_5\text{Si}_3$ |
|                                     |                |                | 50                                                          | $\text{Fe}_5\text{Si}_3$ |
|                                     |                |                | 100                                                         | $\text{Fe}_5\text{Si}_3$ |

Tableau 26

### VII - 3 - 2 - Cas du monosiliciure de fer $\text{FeSi}$

Dans ce cas particulier, il serait malvenu d'insister sur les mérites du transport chimique car d'autres méthodes, comme celle de Czochralski, permettent de préparer cette phase sous forme de monocristaux très développés.

Toutefois, il nous paraît utile de revenir sur quelques

observations que nous avons déjà mentionnées et qui confirment que les monocristaux sont plus facilement maintenus hors équilibre que les produits mal cristallisés.

Comme nous l'avons déjà signalé en effet, des échantillons monocristallins de monosiliciure riche en fer ont été obtenus dans les conditions suivantes :

- alliage donneur  $\alpha'$  - FeSi
- concentration initiale d'iode comprise entre 6 et 120 moles d'iode/cm<sup>3</sup>
- température  $T_s = 750$  °C et  $T_p = 820$  °C.

Leur comportement magnétique a été étudié. Le dispositif utilisé pour ces mesures a déjà été décrit en détail (75). Il s'agit d'une balance à compensation du type Ugine - Eyraud couplée à un électroaimant Brucker de stabilité  $10^{-6}$ . L'appareil permet de mesurer la variation de susceptibilité en fonction du champ et de la température.

A la sortie du four ayant servi à leur élaboration, les cristaux de monosiliciure présentent bien les caractéristiques paramagnétiques (figure 22). Par contre, leur recuit suivant un cycle thermique entre la température ambiante et 600 °C fait apparaître un ferromagnétisme (figure 22).

Or, dans ces domaines de température et de concentration, il existe seulement une phase ferromagnétique. Il s'agit de la solution solide  $\alpha'$ . On en déduit donc que la précipitation de cette phase, évitée lors du refroidissement brutal des cristaux, est au contraire

# Courbes d'aimantation = $f(H)$

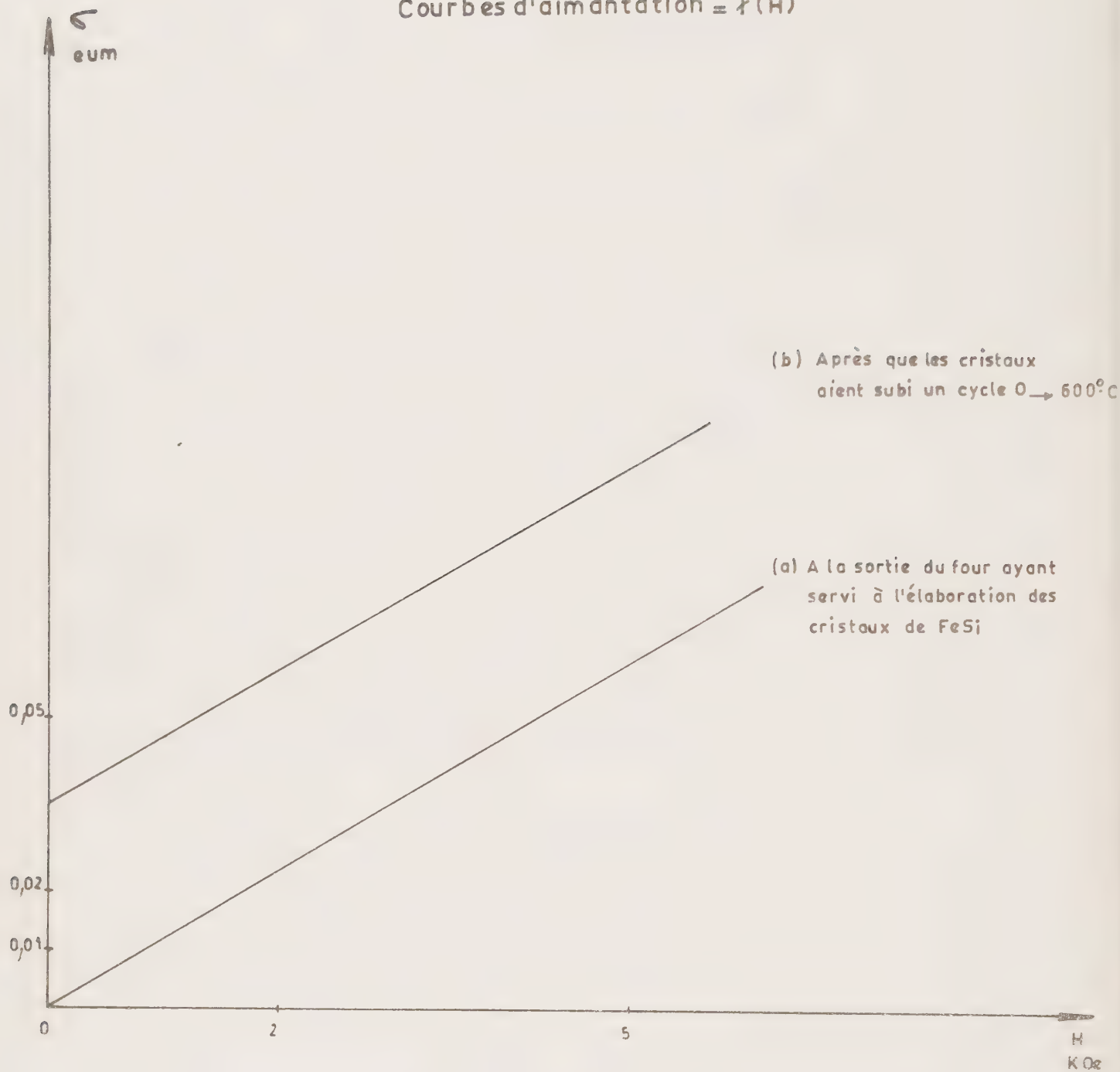


Fig. 22

favorisée pendant la lente montée en température (100°C par heure) que nécessite l'enregistrement des variations de susceptibilité magnétique en fonction de la température.

Dès lors, il est permis de mettre en doute l'opinion suivant laquelle le monosiliciure de fer aurait un domaine de composition étroit et sensiblement constant en fonction de la température. Selon les dosages chimiques (tableau 23) la limite commune du domaine  $\text{Fe}_3\text{Si}$  -  $\text{FeSi}$  et de celui de  $\text{FeSi}$  se situe à 820 °C à 32,6 % en atome de silicium au lieu de 33,2 %. Le domaine d'homogénéité du monosiliciure s'élargit donc en fonction de la température.

### VII - 3 - 3 - Le problème du siliciure $\text{Fe}_2\text{Si}$

Certains faits expérimentaux ont conduit plusieurs auteurs (25, 26, 27) à envisager l'existence d'une nouvelle phase, dans le système fer-silicium, à laquelle ils attribuent la formule  $\text{Fe}_2\text{Si}$ . Elle serait stable entre 1040°C et 1210°C, et posséderait un domaine d'homogénéité assez étendu.

Toutefois, cette phase n'a jamais été isolée car elle se décompose très vite au refroidissement. Ainsi les produits polycristallins de composition globale  $\text{Fe}_2\text{Si}$  sont toujours polyphasés à la température ordinaire et sont constitués en majeure partie des phases  $\text{Fe}_3\text{Si}$  et  $\text{Fe}_5\text{Si}_3$ .

Au vu des résultats obtenus dans le cas du siliciure  $\text{Fe}_5\text{Si}_3$ , il nous a paru utile d'appliquer la méthode de transport

chimique et des essais ont été entrepris dans différentes conditions opératoires (tableau 27)

| Composition de l'alliage donneur (At % de Si) | température en °C |       | Composition du dépôt après refroidissement | Composition réelle à $T_p$  |
|-----------------------------------------------|-------------------|-------|--------------------------------------------|-----------------------------|
|                                               | $T_s$             | $T_p$ |                                            |                             |
| 31                                            | 1100              | 1160  | solution solide                            | $\alpha_2$                  |
| 31                                            | 1120              | 1170  | "                                          | "                           |
| 36 à 40                                       | 1100              | 1160  | $Fe_5Si_3$ + sol.solide + trace de FeSi    | $\alpha_2$ plus riche en Si |
| 36 à 40                                       | 1120              | 1170  | "                                          | "                           |
| 40                                            | 1070              | 1140  | "                                          | "                           |

Tableau 27

Une fois refroidis, certains des produits se sont avérés polyphasés mais ce résultat apparemment anormal a pu être expliqué grâce à une étude cristallographique.

En réalité, tous les essais ont probablement conduit à des dépôts de solutions solides  $\alpha_2$ , mais avec des compositions différentes :

- lorsque l'alliage traité a une teneur en silicium supérieure ou égale à 36 at %, la phase  $\alpha_2$  est très riche en silicium et elle en libère une partie, sous forme de  $Fe_5Si_3$ , au cours de son refroidissement.

- à partir d'alliages à 31 at % Si, le dépôt de  $\alpha_2$  est plus riche en fer et il n'a plus de raison de se décomposer.

Ainsi, notre objectif n'a pas été atteint puisque nous n'avons pas trouvé de conditions opératoires qui soient propices à la formation du composé cherché.

Toutefois, nos résultats indiquent une variation des activités du fer et du silicium et, de ce fait, l'existence de plusieurs domaines, dans la partie du diagramme d'équilibre délimité par les compositions : 31 et 40 et % et les températures : 1100°C et 1170°C.

Si toute cette zone correspondait au même alliage à deux phases :  $\alpha_2$ -FeSi, tous les dépôts auraient eu la même composition.

L'existence du composé  $\text{Fe}_2\text{Si}$  est donc possible, à moins que la solution  $\alpha_2$  soit plus riche que prévu en silicium et que sa limite avec le domaine biphasé  $\alpha_2$ -FeSi se situe entre 31% et 36 at % Si.

#### VII - 4 - Conclusions

Ces exemples montrent l'intérêt mais aussi les défauts des réactions chimiques de transport en tant que méthode de cristallogenèse.

L'efficacité de cette méthode n'est pas absolue et sa mise au point peut être longue et fastidieuse. Ce fut le cas de la recherche des conditions de dépôt du siliciure de fer  $\text{FeSi}_{2\beta}$  et du germaniure  $\text{Fe}_6\text{Ge}_5$ .



## CHAPITRE VIII

### MONOCRISTALLISATION DU SILICIURE DE VANADIUM $V_6Si_5$ ET ETUDE DU SYSTEME TERNAIRE V - Si - O

#### VIII - 1 - Introduction

La monocristallisation du siliciure de vanadium  $V_6Si_5$  nous a apporté une nouvelle preuve de l'efficacité de la technique de transport chimique. C'est tout de même un cas particulier et nous avons jugé préférable de traiter à part les problèmes relatifs à la formation de cette phase.

C'est R. Fruchart (16) qui a constaté le premier l'existence d'un nouveau siliciure de vanadium dans le domaine de composition compris entre  $V_5Si_3$  et  $VSi_2$ . Bien que n'ayant jamais réussi à le préparer à l'état pur par frittage ou fusion d'alliages vanadium - silicium, il a pu lui attribuer la formule  $V_6Si_5$  pour des raisons d'isomorphisme.

La siliciuration gazeuse de poudres que nous avons d'abord

essayée, ne s'est pas révélée plus efficace que les procédés utilisés antérieurement : le composé cherché était toujours obtenu en mélange avec les siliciures  $\text{VSi}_2$  et  $\text{V}_5\text{Si}_3$ .

Afin de séparer ces trois phases, nous nous sommes tourné vers les réactions chimiques de transport avec l'iode.  $\text{V}_6\text{Si}_5$  a été ainsi isolé sous forme de monocristaux et son étude structurale a pu être amorcée au laboratoire puis poursuivie et menée à bien par P. Harpigny et R. Fruchart (17).

Parallèlement, nous avons essayé d'expliquer les difficultés rencontrées dans la synthèse et certaines particularités des réactions de transport. Cette étude nous a conduit à nous intéresser également à la constitution du système ternaire V - Si - O.

#### VIII - 2 - Préparation et étude du siliciure " $\text{V}_6\text{Si}_5$ "

##### VIII - 2 - 1 - Essais de préparation du siliciure " $\text{V}_6\text{Si}_5$ " à l'état pulvérulent

Des essais de préparation en tubes scellés ont été effectués dans les conditions suivantes :

- échantillons : mélange des deux siliciures  $\text{VSi}_2$ - $\text{V}_5\text{Si}_3$   
en proportion  $\frac{\text{VSi}_2}{\text{V}_5\text{Si}_3} = 1$

ou mélange de vanadium et de silicium de composition molaire  $\frac{\text{V}}{\text{Si}} = \frac{6}{5}$

- agent activant : iode ou tétrachlorure de silicium

- température : 1000 °C
- durée du traitement pouvant atteindre 400 heures.

Des traitements de quelques heures font apparaître une nouvelle phase qui se signale, dans les clichés de diffraction X, par un système de raies analogue à celui que R. Fruchart et coll (16) attribuent au siliciure  $V_6Si_5$ .

Toutefois, les produits contiennent également  $VSi_2$  et  $V_5Si_3$  et leur composition n'évolue pratiquement plus quand on prolonge la durée des expériences au delà de quatre jours.

#### VIII - 2 - 2 - Essais de monocristallisation par réaction de transport chimique

Nous avons tenté de séparer les trois phases :  $VSi_2$ ,  $V_5Si_3$  et  $V_6Si_5$  par réaction chimique de transport avec l'iode.

Des essais de différentes durées ont été réalisés dans les conditions suivantes :

- 500 mg d'alliage donneur vanadium - silicium de composition molaire  $\frac{V}{Si} = \frac{6}{5}$ , préalablement recuit pendant 200 heures à 1000 °C.
- gradient de température : 100 °C entre  $T_s = 900$  °C et  $T_p = 1000$  °C.
- quantité  $n_0$  d'iode introduit par  $cm^3$  :  $10^{-5}$  moles.

Ils ont permis de suivre, par diffraction X, les change-

ments de composition dans le solide traité à la source et le dépôt au puits. Leurs résultats sont réunis dans le tableau 28.

| durée<br>des<br>essais<br>en jours | produit transporté                                                              | produit restant                                                               |
|------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|
| 2                                  | $\text{VSi}_2$                                                                  | $\text{V}_6\text{Si}_5 + \text{V}_5\text{Si}_3$                               |
| 4                                  | "                                                                               | $\text{V}_6\text{Si}_5 + \text{V}_5\text{Si}_3 + \text{V}_5\text{Si}_3^* (1)$ |
| 8                                  | "                                                                               | $\text{V}_5\text{Si}_3 + \text{V}_5\text{Si}_3^*$                             |
| 10                                 | "                                                                               | "                                                                             |
| 12                                 | $\text{VSi}_2 + \text{un peu de } \text{V}_5\text{Si}_3$                        | "                                                                             |
| 14                                 | $\text{VSi}_2 + \text{V}_5\text{Si}_3 + \text{trace de } \text{V}_6\text{Si}_5$ | "                                                                             |
| 18                                 | $\text{VSi}_2 + \text{V}_5\text{Si}_3 + \text{V}_6\text{Si}_5$                  | "                                                                             |
| 24                                 | " " "                                                                           | $\text{V}_5\text{Si}_3^*$                                                     |
| 28                                 | " " "                                                                           | $\text{V}_5\text{Si}_3^* + \overline{\text{VO}}$                              |
| 40                                 | " " "                                                                           | " "                                                                           |
| 60                                 | " " "                                                                           | $\text{V}_5\text{Si}_3^* + \overline{\text{VO}} + \text{SiO}_2$               |

(1)  $\text{V}_5\text{Si}_3^*$  variété hexagonale de type  $\text{D}^{88}$

Tableau 28

La réaction se déroule en plusieurs étapes.

Le disiliciure est d'abord transporté, laissant un résidu de  $\text{V}_6\text{Si}_5$  et  $\text{V}_5\text{Si}_3$  quadratique.

C'est ensuite la phase  $V_6Si_5$  qui est attaquée avec dépôt de disiliciure au puits et formation à la source d'une nouvelle phase hexagonale de type  $D_8^8$  que nous avons facilement identifiée comme étant une variété de  $V_5Si_3$ . Il existe en effet de nombreuses phases isotypes :  $Mn_5Si_3$ ,  $Ti_5Si_3$ ,  $Zr_5Si_3$  ainsi que des phases ternaires  $T_5Si_3X$  où T est un métal des groupes  $V$  et  $VI$  et X un élément de faible rayon atomique tel que B, C, N, O (72).

Après que la phase  $V_6Si_5$  ait totalement disparu à la source, c'est le disiliciure  $V_5Si_3$  quadratique qui se transporte mais  $V_6Si_5$  apparaît simultanément au puits. Ensuite, le solide à la source s'épuise progressivement en  $V_5Si_3$  quadratique ; après des essais de longue durée, il ne reste plus que la variété hexagonale qui semble participer à son tour à la réaction puisqu'elle est remplacée par  $\overline{VO}$  et  $SiO_2$ .

On constate d'ailleurs que le dépôt est toujours triphasé à partir du moment où  $V_5Si_3$  se transporte.

Les produits du transport sont tout de même beaucoup plus intéressants que ceux des réactions isothermes car les trois phases cristallisent séparément ; après avoir éliminé les agrégats, il est possible d'isoler des cristaux bien développés, dont le volume atteint le millimètre cube et qui conviennent très bien pour une étude de structure.

### VIII - 2 - 3 - Structure du siliciure $V_6Si_5$

La détermination des paramètres et du groupe d'espace de

ce composé a été réalisée sur un monocristal, à l'aide d'une chambre de Weissenberg avec la radiation  $K_{\alpha}$  du molybdène. Il cristallise dans le système orthorhombique.

Un diagramme de cristal tournant a permis de déterminer le paramètre  $a$  ; les paramètres  $b$  et  $c$  ont été mesurés sur la strate zéro d'un cliché de Weissenberg.

Les résultats de ces mesures sont les suivants :

$$a = 4,855 \text{ \AA} , \quad b = 7,443 \text{ \AA} , \quad c = 15,975 \text{ \AA}$$

Un affinement des paramètres par la méthode des moindres carrés a fourni des valeurs plus précises par utilisation des distances réticulaires mesurées sur le cliché de poudre réalisé à l'aide d'une chambre Zeeman Bohlin (180 mm) munie d'un double monochromateur.

Les résultats :

$$a = 4,860 \text{ \AA} , \quad b = 7,477 \text{ \AA} , \quad c = 15,970 \text{ \AA}$$

sont assez voisins de ceux de R. Fruchart :

$$a = 4,858 \text{ \AA} , \quad b = 7,501 \text{ \AA} , \quad c = 15,966 \text{ \AA}$$

Le tableau 29 permet de comparer les valeurs des distances réticulaires calculées à partir de ces paramètres et celles mesurées sur le cliché. Les intensités des raies sont également précisées.

L'enregistrement des strates ( $h = 0, 1, 2$ ) a permis de mettre en évidence les lois d'extinction :

Tableau 29

DISTANCES RETICULAIRES  $d_{hkl}$

| h | k | l | $d_{cal.}$ | $d_{obs.}$ | I  |
|---|---|---|------------|------------|----|
| 0 | 0 | 2 | 7.9850     |            |    |
| 0 | 1 | 1 | 6.7716     |            |    |
| 0 | 1 | 3 | 4.3365     | 4.341      | f  |
| 0 | 0 | 4 | 3.9925     | 3.988      | tf |
| 0 | 2 | 0 | 3.7385     | 3.7353     | f  |
| 1 | 1 | 2 | 3.6296     | 3.630      | tf |
| 0 | 2 | 2 | 3.3858     | 3.389      | mF |
| 0 | 1 | 5 | 2.9372     | 2.935      | mf |
| 1 | 2 | 1 | 2.9135     | 2.909      | mf |
| 1 | 1 | 4 | 2.8518     | 2.854      | m  |
| 0 | 2 | 4 | 2.7289     |            |    |
| 0 | 0 | 6 | 2.6617     |            |    |
| 1 | 2 | 3 | 2.5891     | 2.592      | f  |
| 0 | 3 | 1 | 2.4625     | 2.466      | f  |
| 2 | 0 | 0 | 2.4300     | 2.429      | m  |
| 2 | 0 | 2 | 2.3247     | 2.322      | m  |
| 2 | 1 | 1 | 2.2872     | 2.287      | mF |
| 0 | 3 | 3 | 2.2572     | 2.259      | F  |
| 1 | 1 | 6 | 2.2284     | 2.226      | TF |
| 0 | 1 | 7 | 2.1821     | 2.181      | TF |
| 1 | 2 | 5 | 2.1723     | 2.170      | F  |
| 0 | 2 | 6 | 2.1683     | 2.170      | F  |
| 1 | 3 | 2 | 2.1368     | 2.141      | TF |
| 2 | 1 | 3 | 2.1199     | 2.120      | TF |
| 2 | 0 | 4 | 2.0758     | 2.077      | mF |
| 2 | 2 | 0 | 2.0374     | 2.039      | TF |
| 0 | 0 | 8 | 1.9963     | 1.995      | F  |
| 2 | 2 | 2 | 1.9742     |            |    |
| 0 | 3 | 5 | 1.9649     | 1.965      | m  |
| 1 | 3 | 4 | 1.9387     | 1.941      | m  |

Tableau 29 (suite)

| h | k | l  | d <sub>cal.</sub> | d <sub>obs.</sub> | I  |
|---|---|----|-------------------|-------------------|----|
| 2 | 1 | 5  | 1.8723            | 1.870             | m  |
| 0 | 4 | 0  | 1.8692            | 1.861             | m  |
| 0 | 4 | 2  | 1.8200            | 1.817             | mf |
| 2 | 2 | 4  | 1.8148            |                   |    |
| 1 | 2 | 7  | 1.8077            |                   |    |
| 2 | 0 | 6  | 1.7946            | 1.794             | mf |
| 1 | 1 | 8  | 1.7927            | 1.794             | mf |
| 0 | 2 | 8  | 1.7609            |                   |    |
| 1 | 4 | 1  | 1.7343            | 1.738             | mf |
| 2 | 3 | 1  | 1.7297            | 1.728             | mf |
| 0 | 1 | 9  | 1.7265            | 1.728             | mf |
| 1 | 3 | 6  | 1.7038            | 1.706             | mf |
| 0 | 4 | 4  | 1.6929            | 1.696             | f  |
| 0 | 3 | 7  | 1.6828            | 1.685             | tf |
| 1 | 4 | 3  | 1.6579            | 1.662             | f  |
| 2 | 3 | 3  | 1.6538            | 1.656             | tf |
| 2 | 1 | 7  | 1.6236            |                   |    |
| 2 | 2 | 6  | 1.6178            |                   |    |
| 0 | 0 | 10 | 1.5970            |                   |    |
| 3 | 1 | 2  | 1.5530            |                   |    |
| 2 | 0 | 8  | 1.5425            |                   |    |
| 1 | 4 | 5  | 1.5311            | 1.533             | f  |
| 0 | 4 | 6  | 1.5297            |                   |    |
| 2 | 3 | 5  | 1.5178            |                   |    |
| 1 | 2 | 9  | 1.4884            | 1.488             | mf |
| 1 | 1 | 10 | 1.4869            |                   |    |
| 1 | 3 | 8  | 1.4837            | 1.483             | mf |
| 2 | 4 | 0  | 1.4816            |                   |    |
| 3 | 2 | 1  | 1.4800            |                   |    |
| 3 | 1 | 4  | 1.4718            | 1.470             | mf |
| 0 | 2 | 10 | 1.4686            | 1.470             | mf |
| 2 | 4 | 2  | 1.4567            | 1.458             | mf |

Tableau 29 (fin)

| $h$ | $k$ | $l$ | $d_{cal.}$ | $d_{obs.}$ | $I$ |
|-----|-----|-----|------------|------------|-----|
| 0   | 3   | 9   | 1.4455     |            |     |
| 0   | 5   | 3   | 1.4397     | 1.441      | f   |
| 3   | 2   | 3   | 1.4317     |            |     |
| 2   | 2   | 8   | 1.4259     | 1.425      | mf  |
| 2   | 1   | 9   | 1.4074     |            |     |
| 1   | 5   | 2   | 1.4069     |            |     |

-  $h + k + l = 2n + 1$  conduisant au mode de réseau centré  $I$

-  $l = 2n + 1$  pour  $(h, 0, l)$  et  $k = 2n + 1$  pour  $(h, k, 0)$  montrant l'existence respectivement d'un miroir  $c$  perpendiculaire à  $(0, 1, 0)$  et d'un miroir  $b$  perpendiculaire à  $(0, 0, 1)$ .

Ces groupes d'espace compatibles avec les lois d'extinction seraient donc  $I \ b \ a \ m$ , et  $I \ 2 \ c \ b$ .

Une étude cristallométrique effectuée sur un monocristal obtenu par transport chimique, a permis à R. Fruchart et coll (73) de rejeter le groupe d'espace  $I \ 2 \ c \ b$ .

Ces mêmes auteurs ont ensuite déterminé la structure complète (17) qui se décrit comme la juxtaposition des motifs fondamentaux des phases  $V_5Si_3$  hexagonale d'une part et  $V_5Si_3$  quadratique d'autre part.

### VIII - 3 - Étude des conditions de formation du siliciure $V_6Si_5$

Le transport chimique a donc permis de préparer, pour la première fois, le siliciure  $V_6Si_5$  sous forme de monocristaux bien développés. Bien que ce résultat apporte une nouvelle preuve de l'efficacité de la méthode, il a été obtenu dans des conditions inhabituelles et les raisonnements que nous avons développés préce-

demment ne permettaient pas de le prévoir.

Une particularité de cette réaction est la formation de la variété hexagonale  $V_5Si_3^*$  et des oxydes  $\overline{VO}$  et  $SiO_2$ . Elle conduit à s'interroger sur la composition de la phase  $V_5Si_3^*$  ainsi que sur son rôle et celui de l'oxygène dans la formation de  $V_6Si_5$ .

Pour répondre à ces questions, nous avons d'abord étudié le système ternaire V - Si - O et nous avons ensuite comparé les possibilités de préparation de  $V_6Si_5$  à partir d'alliages binaires V - Si ou ternaires V - Si - O.

#### VIII - 3 - 1 - Le diagramme vanadium - silicium - oxygène

Spear et Gilles (14) ont proposé le diagramme d'équilibre reproduit à la figure 23.

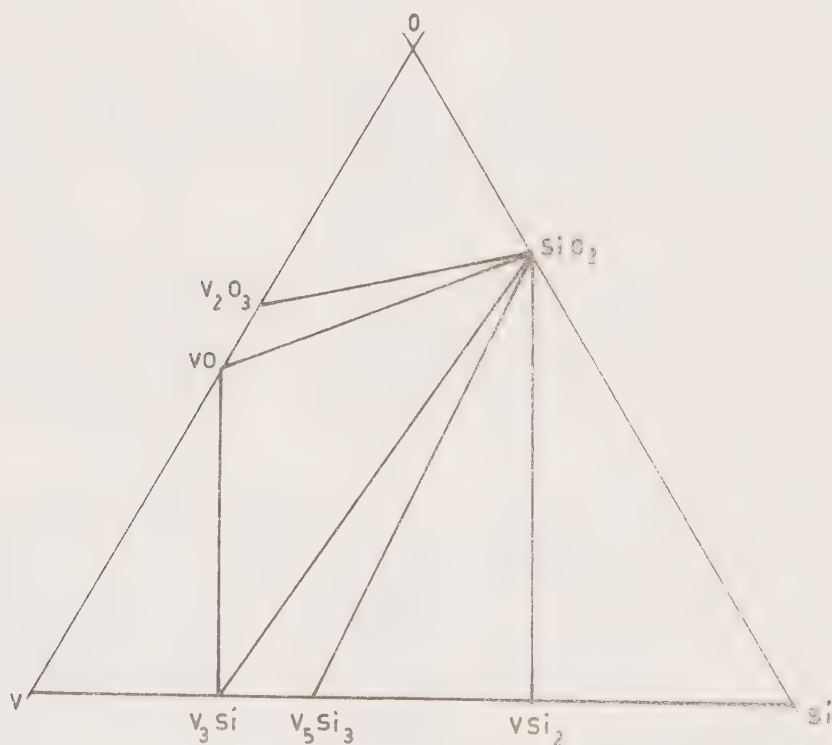


Diagramme V-Si-O Selon(14)

Figure 23

Afin de vérifier l'existence des différents domaines à deux phases, nous avons traité plusieurs alliages à 1000 °C et en présence d'iode. Les conditions et les résultats de ces essais sont regroupés dans le tableau 30.

| alliage traité                         | $\frac{n_3 \text{ d'iode}}{\text{cm}^3} \times 10^{-6}$ | produits obtenus                                                 |
|----------------------------------------|---------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| $\text{VSi}_2 - \text{SiO}_2$          | 10                                                      | $\text{VSi}_2 - \text{SiO}_2$                                    |
| $\text{V}_5\text{Si}_3 - \text{SiO}_2$ | $> 10$                                                  | $\text{V}_5\text{Si}_3 - \text{SiO}_2$                           |
| $\text{V}_5\text{Si}_3 - \text{SiO}_2$ | 2                                                       | $\text{V}_5\text{Si}_3 + \text{V}_5\text{Si}_3^* + \text{SiO}_2$ |
| $\text{V}_3\text{Si} - \text{SiO}_2$   | 10                                                      | $\text{V}_3\text{Si} + \text{SiO}_2$                             |
| $\overline{\text{VO}} - \text{SiO}_2$  | 10                                                      | $\overline{\text{VO}} + \text{SiO}_2$                            |

Tableau 30

En particulier, nous avons observé que les mélanges  $\text{V}_5\text{Si}_3$  quadratique - silice restent identiques à eux-mêmes si la teneur en iode des ampoules est assez élevée. Au contraire, à faible concentration en halogène ( $\leq 2 \cdot 10^{-6}$  moles/cm<sup>3</sup>), la composition du mélange évolue avec apparition de la variété hexagonale de  $\text{V}_5\text{Si}_3$ . Or, selon H. Schafer (70), nous sommes alors dans les conditions de transport de la silice. Celle-ci devient réactive et le mélange  $\text{V}_5\text{Si}_3 - \text{SiO}_2$  peut s'homogénéiser.

D'autre part, le recuit à 1000 °C d'alliages  $\text{V}_5\text{Si}_3 - \text{V}_2\text{O}_3$  conduit systématiquement à la formation de  $\text{V}_5\text{Si}_3^*$ .

Il est bien connu que l'obtention des siliciures  $\text{T}_5\text{Si}_3$

sous la forme hexagonale  $D^8_8$  est souvent due à la présence d'impuretés, mais H. Nowotny et coll (72) estiment que, dans le groupe VA, cette variété n'est stabilisée que par le bore, le carbone ou l'azote. Pourtant, nos produits ne contiennent aucun de ces trois éléments en quantité appréciable et seul l'oxygène peut jouer le rôle de stabilisant.

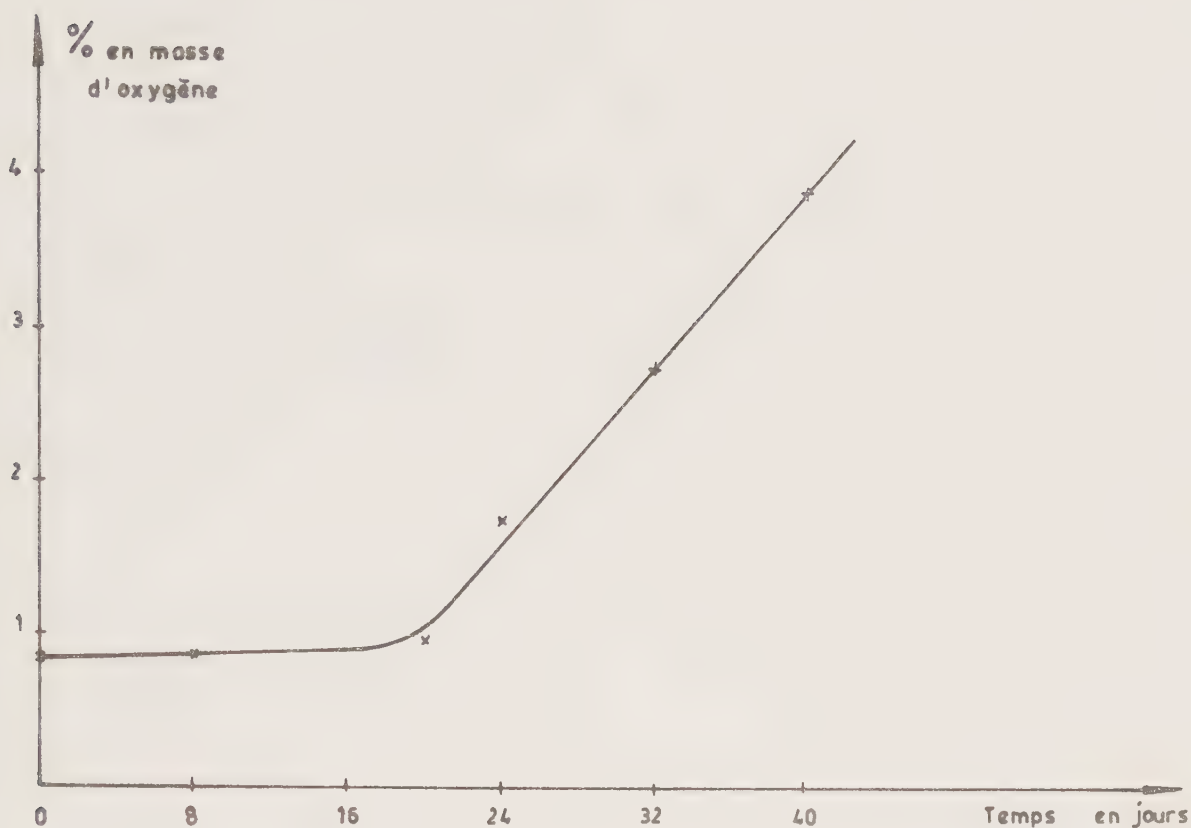
Ces premiers résultats nous ont amené à reconsidérer le diagramme proposé par Spear et Gilles (14), même si celui-ci traduit les faux équilibres qui s'établissent, dans de nombreux cas, entre les siliciures de vanadium et la silice.

Afin de déterminer les vrais équilibres à 1000 °C, divers mélanges de  $VSi_2$ ,  $V_5Si_3$  et  $V_2O_3$  ont été recuits en présence d'agent activant. Leur homogénéisation s'est avérée très difficile à cause de la formation de silice. Nous avons en effet obtenu des produits qui traduisaient bien l'existence des différents domaines d'équilibre représentés sur la figure 25, mais ils contenaient systématiquement un peu de silice ; le silicium est très oxydable et la silice, une fois formée, se maintient en équilibre métastable en raison de sa faible réactivité.

Dans ces conditions, il n'a pas été possible de situer avec précision les différents domaines du diagramme.

Pour estimer la composition de la phase  $V_5Si_3$ , nous avons jugé préférable de doser l'oxygène, par activation de neutrons, dans les résidus du transport. La figure 24 représente les variations, en

fonction du temps, de la teneur de ces produits en oxygène.



Concentration en  $O_2$  dans les résidus de transport  
d'alliage V-Si de composition molaire  $\frac{V}{Si} = \frac{6}{5}$

Figure 24

Comme après des essais de 18 et 28 jours, les résidus (tableau 28) contiennent respectivement les phases  $V_5Si_3$ - $V_5Si_3^*$  et  $V_5Si_3^*$ - $\overline{VO}$ , la teneur en oxygène du composé  $V_5Si_3^*$  est comprise entre 1 et 2,25 % en masse d'oxygène.

Les essais d'homogénéisation ayant montré que  $V_5Si_3^*$  se

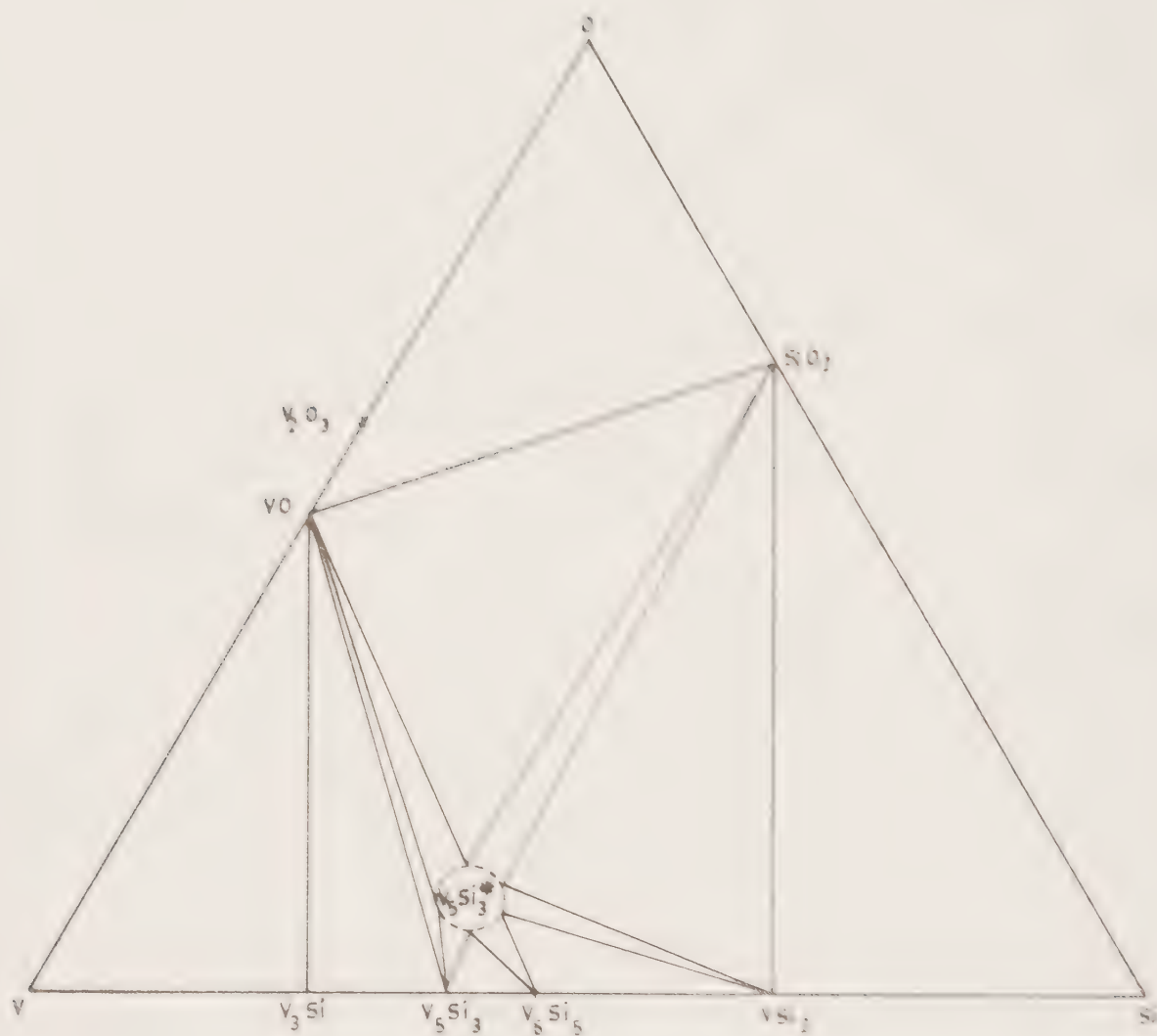


Diagramme V-Si-O à 1000°C

Fig. 25

situe sensiblement sur la droite joignant les points représentatifs de  $V_5Si_3^*$  et  $SiO_2$ , nous pouvons proposer un tracé approximatif de la section à 1000 °C du diagramme ternaire (figure 25).

#### VIII - 3 - 2 - Rôle de l'oxygène dans la formation de $V_6Si_5$

Les résultats des réactions de transport nous ont conduit à penser que la présence d'oxygène était peut-être nécessaire pour la préparation de la phase  $V_6Si_5$ .

Pour vérifier cette hypothèse, il fallait démontrer que  $V_6Si_5$  ne se forme pas dans le binaire V-Si mais seulement dans le système ternaire V - Si - O.

Nous avons donc étudié la diffusion dans le couple  $VSi_2$ - $V_5Si_3$  et la réaction entre  $VSi_2$ ,  $V_5Si_3$  et  $V_5Si_3^*$ .

#### VIII - 3 - 2 - 1 - Diffusion dans le couple $VSi_2$ - $V_5Si_3$

Nous avons réalisé ce couple de diffusion par siliciuration superficielle d'un échantillon massif de  $V_5Si_3$ .

Ce dernier a été obtenu par fusion, au four à bombardement électronique, d'un barreau fritté de  $V_5Si_3$ . Après recuit à 1000 °C, un examen métallographique montre qu'il n'est pas homogène par suite d'une perte de silicium au cours de la fusion. Il faut donc compenser cette perte par un traitement supplémentaire dans un ciment de disilicium saturé en silicium.

Un examen radiacristallographique fournit alors un cliché contenant seulement les raies de  $V_5Si_3$  quadratique.

Les échantillons de  $V_5Si_3$  ainsi obtenus sont siliciurés, à 1000 °C et pendant 24 heures, par du silicium dilué dans du disiliciure de vanadium. Il se forme alors une couche superficielle de  $VSi_2$  et l'échantillon revêtu constitue le couple de diffusion qui est recuit à 1000 °C pendant 10 jours.

Ce traitement ne provoque aucune modification puisqu'il n'apparaît pas de couche supplémentaire entre  $VSi_2$  et  $V_5Si_3$ .

D'autre part, un échantillon analogue au précédent a été abrasé sur l'une de ses faces jusqu'à ce que les raies de  $V_5Si_3$  apparaissent dans le diffractogramme RX. Il a été placé à 1000 °C en ampoule de silice et en présence d'iode.

Au terme d'un traitement de cinq jours, il a été retiré identique à lui-même.

La conclusion de ces essais est donc que  $V_6Si_5$  ne se forme pas dans le binaire V-Si.

#### VIII - 3 - 2 - 2 - Réactions entre $VSi_2$ , $V_5Si_3$ et $V_5Si_3^*$

La dernière expérience citée a été reprise en présence de la phase  $V_5Si_3^*$  et dans ces conditions, l'ampoule s'est peuplée rapidement de cristaux de  $V_6Si_5$ .

Nous avons alors tenté la synthèse de  $V_6Si_5$  à partir d'alliage  $V Si_2$ ,  $V_5Si_3$ ,  $V_5Si_3^*$  contenant une forte proportion de la phase hexagonale. En présence de silice la réaction



fournit précisément un mélange des deux variétés, hexagonale et quadratique, de  $V_5Si_3$ . L'addition de  $VSi_2$  à cet alliage, conduit à la formation de  $V_6Si_5$ , les deux phases  $V_5Si_3$  quadratique et  $VSi_2$  ayant totalement disparu.

Ainsi, il est certain que la présence de  $V_5Si_3^*$  facilite la formation de  $V_6Si_5$ , mais il reste à savoir pourquoi.

#### VIII - 4 - Nature de $V_6Si_5$

Les résultats précédents conduisent à deux hypothèses en ce qui concerne la nature de la phase  $V_6Si_5$ .

Première hypothèse : le siliciure  $V_6Si_5$  est une phase ternaire à faible teneur en oxygène.

Dans ces conditions, le système  $V - Si - O$  contiendrait un petit domaine triphasé  $VSi_2 - "V_6Si_5" - V_5Si_3$ . La quantité de  $V_6Si_5$  formée au cours d'essai de synthèse ou de monocristallisation serait directement liée à la teneur en oxygène environnant. L'absence de cet élément à l'interface  $V_5Si_3 - VSi_2$  du couple de diffusion correspondant exclut toute possibilité de formation de  $V_6Si_5$ . L'addition de la variété hexagonale de  $V_5Si_3$ , grâce à l'oxygène qu'elle contient, permet au contraire à  $V_6Si_5$  d'apparaître.

Deuxième hypothèse : le siliciure  $V_6Si_5$  est une phase binaire mais les activités du silicium et du vanadium dans les deux domaines biphasés  $VSi_2-V_6Si_5$  et  $V_6Si_5-V_5Si_3$  sont très peu différentes.

Cela signifie que les paliers AB et CD de la figure 26 sont très voisins : la diffusion dans le couple  $VSi_2-V_5Si_3$  devient donc très difficile.

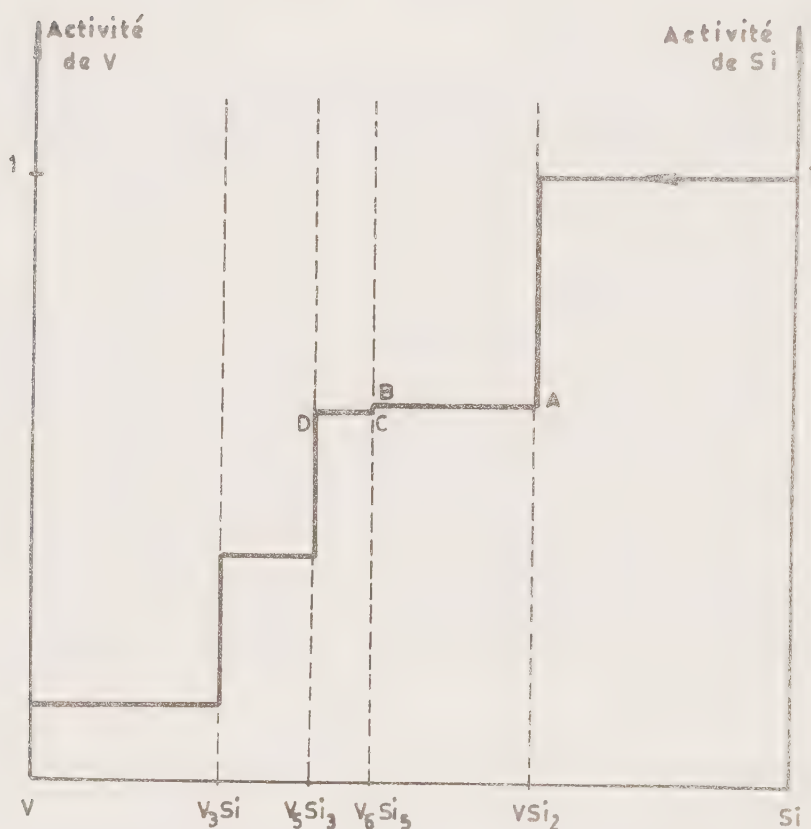


Diagramme d'activités dans le binaire  
V-Si

Figure 26

En système ternaire V - Si - O, la présence d'oxygène

modifie les potentiels chimiques de chaque constituant et la formation de  $V_6Si_5$  devient possible.

Le déroulement des essais de transport chimique d'alliage V-Si de composition molaire  $\frac{V}{Si} = \frac{6}{5}$  peut être également interprété dans le cadre de cette hypothèse. D'après les résultats expérimentaux (Tableau 28) le point figuratif des alliages contenus à la source se déplace sur la ligne A B C de la figure 27 qui représente une partie du diagramme V - Si - O où les domaines monophasés ont été considérablement grossis.

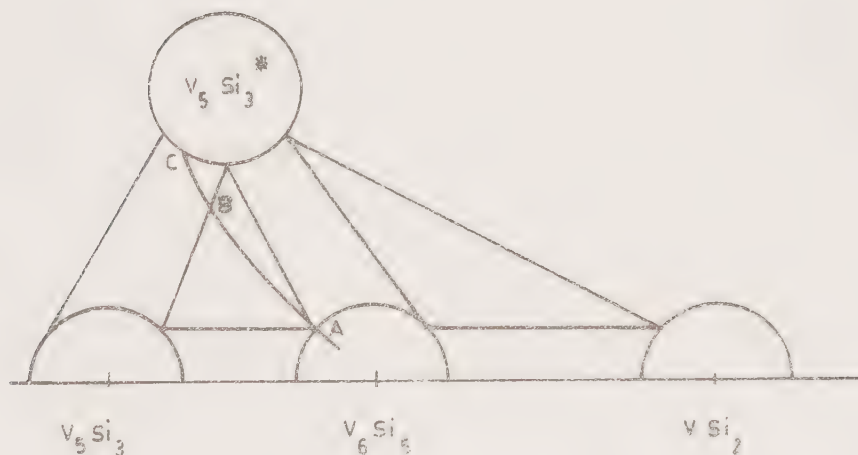


Figure 27

A l'arc AB correspond le dépôt du disiliciure. Au delà se dépose  $V_5Si_3$  quadratique. Comme nous l'avons déjà signalé, l'ap-

parition de  $V_6Si_5$  résulte ensuite d'une réaction entre les deux siliciures obtenus.

Conformément à la deuxième hypothèse, ceci nécessite l'existence d'un gradient permanent d'activité entre les composants de chacun des siliciures  $VSi_2$  et  $V_5Si_3$  transportés.

Cette contrainte est réalisée grâce à l'apparition de  $V_5Si_3^*$  à la source. En effet, comme l'indique le tableau 31, nous avons vérifié que la présence de  $V_5Si_3$  hexagonal aux côtés de  $V_5Si_3$  quadratique modifie les possibilités de transport de ce dernier.

| alliage<br>donneur    | Ts en<br>°C | Tp en<br>°C | $n_o$ d'iode<br>/cm <sup>3</sup><br>$\times 10^{-6}$ | produit<br>transporté |
|-----------------------|-------------|-------------|------------------------------------------------------|-----------------------|
| $V_5Si_3$             | 900         | 1000        | < 40                                                 | néant                 |
|                       |             |             | > 40                                                 | $V_5Si_3$             |
| $V_5Si_3 + V_5Si_3^*$ | 900         | 1000        | de 5<br>à 100                                        | $V_5Si_3$             |

Tableau 31

#### VIII - 5 - Conclusion

Chacune des deux hypothèses proposées est compatible avec les résultats expérimentaux et il ne nous semble pas possible de trancher.

En effet, si  $V_6Si_5$  est une phase ternaire, sa teneur en oxygène doit être faible, inférieure à 0,5 at %, d'après les estimations que nous avons pu déduire de l'étude du système ternaire et du dosage des produits de transport. Ainsi, son dosage est assez délicat et, s'il décèle un peu d'oxygène, il ne sera toujours pas possible de savoir s'il s'agit d'une impureté, s'il se trouve dissous dans une phase binaire ou s'il constitue véritablement une phase ternaire avec le vanadium et le silicium.

La connaissance de la structure  $V_6Si_5$  apporte tout de même une indication à ce sujet : cette structure est celle d'une phase binaire et, compte-tenu de sa compacité, l'oxygène ne devrait pas s'y placer en insertion (17).

Par contre, il est certain que l'oxygène joue un rôle direct ou indirect dans l'apparition du siliciure  $V_6Si_5$  dans nos essais.

On peut se demander quelle est sa provenance. La principale source est constituée probablement par le vanadium utilisé puisque ce métal est manipulé à l'air. D'autre part, la silice ne constitue évidemment pas le matériau idéal pour ce genre d'études.



## CONCLUSION

Cette étude a montré que la plupart des siliciures de titane, de vanadium, de chrome et de fer, peuvent être préparés sous forme de monocristaux par des réactions chimiques de transport avec l'iode. Ces réactions se produisent à des températures peu élevées, inférieures à 1100 °C.

Nous avons choisi d'opérer en système fermé et de traiter uniquement des alliages constitués de deux phases en équilibre. Dans ces conditions, le système réactionnel ne risque pas de se modifier en cours d'expérience ; le produit est toujours monophasé et sa composition est bien définie.

Ce mode opératoire permet également de rechercher de manière systématique les conditions convenables pour le transport d'une phase donnée ; grâce à lui, le siliciure  $\text{FeSi}_{2,8}$  et le germaniure  $\text{Fe}_{10}\text{Ge}_{13}$  ont été obtenus pour la première fois à l'état monocristallin.

Les transports d'alliages binaires reposent sur des mécanismes complexes et nous avons constaté, en particulier, qu'ils ne

résultent pas uniquement des réactions propres à chacun des constituants ; des réactions de double décomposition jouent un rôle important, au moins dans certains cas.

D'autre part, les mécanismes possibles sont nombreux et il ne peut être question de proposer une interprétation générale. En nous appuyant sur les résultats expérimentaux, nous avons pu tout de même édififier un modèle satisfaisant pour les transports étudiés.

Tous ces transports reposent sur un échange de matière entre deux systèmes solide - gaz qui sont chacun en équilibre, l'un dans la zone d'évaporation et l'autre dans la zone de dépôt ; l'équilibre qui s'établit dans la zone de dépôt est directement lié à la composition des gaz formés à partir de l'alliage traité. Le transfert de matière entre les deux zones n'est donc pas déterminé par des processus de diffusion ; on peut supposer qu'il s'effectue par écoulement piston.

Dans ces conditions, les réactions de transport se décrivent par un système de quatre équations à quatre inconnues et la résolution de ce système permet de prévoir la composition du dépôt en fonction des conditions opératoires choisies.

En raison du manque de données thermodynamiques, nous n'avons pas pu vérifier la validité de ce modèle dans tous les cas étudiés ; il nous a tout de même permis de retrouver avec une bonne précision les résultats des essais effectués sur quelques siliciures de titane et de fer.

Grâce à leur effet de séparation et à la bonne définition de leurs produits, les réactions de transport représentant un moyen éventuel de purification, dans la mesure où elles sont soigneusement contrôlées.

D'autre part, nous avons pu nous convaincre de leur utilité comme procédé de cristallogénèse ; elles ont en effet prouvé leur efficacité dans plusieurs cas difficiles :

- monocristallisation de phases stables à la température ambiante mais qui se transforment dans l'état solide à température peu élevée ; le disiliciure  $\text{FeSi}_{12}$  et le germaniure  $\text{Fe}_6\text{Ge}_{54}$  appartiennent à cette catégorie

- préparation de phases stables à haute température mais qui se décomposent au refroidissement ; c'est le cas du siliciure  $\text{Fe}_3\text{Si}_3$

- obtention à l'état sursaturé de phases dont le domaine d'homogénéité s'élargit en fonction de la température ; la préparation du monosiliciure de fer en a fourni un exemple.

Enfin, les réactions de transport ont pallié les difficultés rencontrées dans la synthèse du siliciure  $\text{V}_5\text{Si}_3$  ; elles ont permis de l'isoler sous forme de monocristaux bien développés à partir de poudres où il se trouvait mélangé avec  $\text{VSi}_2$  et  $\text{V}_5\text{Si}_3$ . La formation de ce siliciure est assez particulière ; elle ne se produit qu'en présence d'oxygène. L'étude effectuée à ce sujet nous a amené à reconsidérer le système ternaire vanadium - silicium - oxygène et nous avons mis en évidence une variété hexagonale de  $\text{V}_5\text{Si}_3$ , de type  $\text{D}^8_8$ , qui contient entre 1 et 2,25 % d'oxygène.



## ANNEXE I

### CALCUL DES ACTIVITES DANS LE SYSTEME M-Si

(M = Ti, V, Cr, Fe)

#### Problème posé

Nous nous proposons de déterminer les valeurs des activités du métal et du non-métal dans les différents domaines biphasés du binaire considéré.

#### Principe du calcul

Pour plus de clarté, nous l'exposons dans un cas particulier, celui d'un alliage de composition TiSi-TiSi<sub>2</sub>.

Pour cela, considérons les équilibres :



L'application de la loi d'action de masse aux équilibres ci-dessus conduit aux expressions suivantes :

$$\log \frac{1}{a_{\text{Ti}}} = - \frac{\Delta G_1}{RT} \quad (R = \text{cste des gaz parfaits})$$

$$\log \frac{1}{a_{\text{Si}}} = - \frac{\Delta G_2}{RT}$$

où  $\Delta G_1$  et  $\Delta G_2$  représentent les énergies libres des réactions 1 et 2, et  $a_{\text{Ti}}$ ,  $a_{\text{Si}}$ , les activités du titane et du silicium.

En l'absence de données relatives aux entropies des siliciures, nous admettons, comme d'autres auteurs (67), que la variation d'entropie des équilibres (1) et (2) est nulle puisqu'il s'agit de réactions entre solides.

Nous avons alors :

$$\log a_{\text{Ti}} = \frac{2\Delta H_f^{\text{TiSi}} - \Delta H_f^{\text{TiSi}_2}}{RT}$$

$$\text{et } \log a_{\text{Si}} = \frac{\Delta H_f^{\text{TiSi}_2} - \Delta H_f^{\text{TiSi}}}{RT}$$

où  $\Delta H_f^{\text{TiSi}}$  et  $\Delta H_f^{\text{TiSi}_2}$  représentent les chaleurs de formation des siliciures TiSi et TiSi<sub>2</sub>.

C'est de cette manière qu'ont été calculées les activités citées aux tableaux (2) (6). Ce calcul exige donc la connaissance des chaleurs de formation de chacune des phases présentes dans le domaine considéré.

#### Cas particulier du système Fe-Si

Dans le domaine température 600 - 825°C R.A. Veher et Al ont déterminé (62) le potentiel chimique du fer dans les alliages

Fe-Si . L'activité du fer a été calculée grâce à la relation

$$\Delta \mu_{\text{Fe}} = RT \log a_{\text{Fe}}$$

le potentiel chimique s'exprime comme suit dans les différents domaines à deux phases du système binaire.

| domaine de phases                    | $\Delta \mu_{\text{Fe}}$                                                                                        |
|--------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\text{FeSi}_{2\beta} - \text{Si}$   | $- 21317 + 6,12 \, T + \int_{1000}^T \frac{\Delta C_p}{1000} dt - T \int_{1000}^T \frac{\Delta C_p}{1000 T} dT$ |
| $\text{FeSi} - \text{FeSi}_{2\beta}$ | $- 15813 + 1,4 \, T + \int_{1000}^T \frac{\Delta C_p}{1000} dt - T \int_{1000}^T \frac{\Delta C_p}{1000 T} dT$  |
| $\text{Fe}_3\text{Si} - \text{FeSi}$ | $- 3280 - 0,3 \, T + \int_{1000}^T \frac{\Delta C_p}{1000} dt - T \int_{1000}^T \frac{\Delta C_p}{1000 T} dT$   |

L'application de la loi d'action de masse aux équilibres de formation des différents siliciures fournit des relations entre les activités du métal et du silicium et les chaleurs de formation, en admettant encore que les variations d'entropie sont nulles dans ces réactions entre solides. Connaissant l'activité du fer dans un certain domaine biphasé on obtient ainsi l'activité du silicium.

| Différents domaines                                                     | Equilibre                                                        | Expression de l'activité du silicium                                                    |
|-------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|
| $\text{FeSi}_2 - \text{Si} / \text{FeSi} - \text{FeSi}_2$               | $\text{Fe} + 2\text{Si} \rightleftharpoons \text{FeSi}_2$        | $\log a_{\text{Si}} = \frac{1}{2} \frac{\Delta H}{RT} - \frac{1}{2} \log a_{\text{Fe}}$ |
| $\text{FeSi} - \text{FeSi}_2 / \text{FeSi} - \text{Fe}_3\text{Si}$      | $\text{Fe} + \text{Si} \rightleftharpoons \text{FeSi}$           | $\log a_{\text{Si}} = \frac{\Delta H}{RT} - \log a_{\text{Fe}}$                         |
| $\text{Fe}_3\text{Si} - \text{FeSi} / \text{Fe}_3\text{Si} - \text{Fe}$ | $3\text{Fe} + \text{Si} \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{Si}$ | $\log a_{\text{Si}} = \frac{\Delta H}{RT} - 3 \log a_{\text{Fe}}$                       |



## ANNEXE II

### DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES SUR LES SYSTEMES

Si-I<sub>2</sub> et M-I<sub>2</sub> (M = Ti, V, Cr et Fe)

Quelque soit le système étudié, il convient de tenir compte de la dissociation de l'iode suivant l'équilibre :



dont la constante  $k_i$  est définie par la relation

$$\log k_i \text{ atm} = - \frac{7817,48}{T} + 3,766 + 0,528 \log T \quad (40)$$

#### I - Le système silicium - iode

A température supérieure à 600°C, il existe deux iodures gazeux : SiI<sub>4</sub> et SiI<sub>2</sub> (37) et les réactions suivantes sont susceptibles de se produire dans le système Si-I<sub>2</sub> :



Les données thermodynamiques relatives à ces équilibres sont réunies

au tableau suivant.

| $\log z = f(T)$                      | chaleur de réaction<br>$\Delta H_{298}$ en kcal/mole | Entropie $\Delta S_{298}^\circ$<br>en cal/g/° |
|--------------------------------------|------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| $\log k_1 = 8,806 - \frac{13386}{T}$ | 69,6                                                 | 45,7                                          |
| $\log k_2 = 7,731 - \frac{13369}{T}$ | 62,7                                                 | 37,9                                          |
| $\log k_3 = 6,55 + \frac{12820}{T}$  | -59,8                                                | 30,1                                          |

Tableau 1

## II - Le système titane - iode

L'existence de trois iodures  $TiI_4$ ,  $TiI_3$  et  $TiI_2$  est bien établie : un monoiodure a été également signalé (68).

Si les propriétés physiques des premiers ont été précisées (40), les propriétés chimiques de certains d'entre eux sont encore controversées. Ainsi des résultats concordants ont été obtenus en ce qui concerne le triiodure (69) qui se décompose dès 350°C avec formation de  $TiI_4$  gazeux et de  $TiI_2$  solide. Mais deux réactions de décomposition de  $TiI_2$  (69,70) ont été proposées :

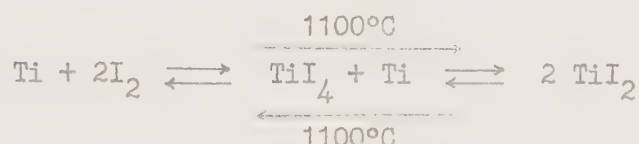


Ramarmurthy (71) indique que  $TiI_2$  solide a une pression de vapeur importante dès 550°C.

Pour notre travail, il est essentiel de connaître le

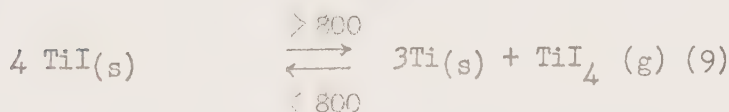
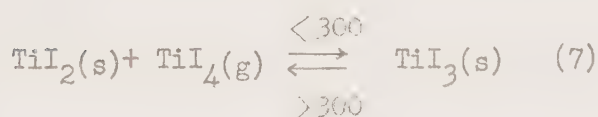
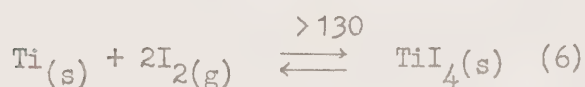
comportement des iodures de titane en présence d'un excès de métal.  
Deux schémas réactionnels ont été établis.

Le premier dû à Ingraham et Pidgeon (43) correspond à des températures élevées (supérieures à 800°C).



Ces équilibres successifs sont déplacés dans un sens ou dans l'autre suivant la température.

Le second dû à Funaki (68) est un peu plus compliqué :



Un examen plus approfondi montre toutefois que les réactions 8 et 9 équivalent à la réaction 5, elle même contenue dans le premier schéma.

Nous avons calculé, à l'aide de certaines données (43,68)

les constantes des équilibres suivants :



En effet, aux températures où nous opérons  $\text{TiI}_3$  se dismute en  $\text{TiI}_2$  et  $\text{TiI}_4$ . Les caractéristiques thermodynamiques des équilibres 6 - 7 - 8 - 9 - 10 sont consignées au tableau suivant :

| $\log k = f(T)$                       | $\Delta H_{298}^\circ$ en kcal/mole | $\Delta S^\circ$ en cal/degé/g |
|---------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------|
| $\log k_6 = \frac{14500}{T} - 4,57$   | - 65                                | - 21,8                         |
| $\log k_7 = \frac{-2780}{T} + 9,04$   | - 12,7                              | - 15                           |
| $\log k_8 = \frac{-3240}{T} + 3,36$   | 14,9                                | 15,1                           |
| $\log k_9 = \frac{-10690}{T} + 8,14$  | 48,9                                | 37,3                           |
| $\log k_{10} = \frac{-8450}{T} + 4,6$ | 38,7                                | 21,1                           |

Tableau 2

### III - Le système vanadium - iode

L'existence de deux iodures  $\text{VI}_2$  et  $\text{VI}_3$  est certaine.

Ils sont en équilibre suivant :



Mais à température supérieure à 800 °C et en présence d'un excès de métal le triiodure est instable.

Ainsi, seul le diiodure paraît susceptible d'assurer un transport suivant le schéma



$$\text{avec } \log k_{11} = \frac{16800}{T} - 6,55 \quad (40)$$

#### IV - Le système chrome - iode

Deux iodures de chrome ont été signalés :  $CrI_2$  et  $CrI_3$ . Aux températures adoptées pour les réactions de transport, le premier pourra se trouver à l'état solide ou liquide, puisque ses points de fusion et d'ébullition sont égaux à 850 °C et 1240 °C respectivement, mais également à l'état gazeux, sa tension de vapeur étant déjà assez élevée. Par contre, le triiodure est instable en présence d'un excès de métal.

Suivant le cas on est donc amené à considérer les équilibres suivants :



Les caractéristiques thermodynamiques sont réunies dans le tableau suivant :

| $\log k = f(T)$                                     | $\Delta H_{298}^{\circ}$ en<br>kcal / mole | $\Delta S_{298}^{\circ}$ en<br>cal / deg/g |
|-----------------------------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|
| $\log k_{12} = \frac{18950}{T} - 11,1 \text{ (76)}$ | - 86,6                                     | - 50,7                                     |
| $\log k_{13} = \frac{-15600}{T} + 12,8$             | 71,4                                       | 58,4                                       |
| $\log k_{14} = \frac{18000}{T} - 18,1$              | - 80,6                                     | - 80,8                                     |
| $\log k_{15} = \frac{17500}{T} - 11,1$              | - 80                                       | - 50,7                                     |
| $\log k_{16} = \frac{-16000}{T} + 12,8$             | 63,8                                       | - 58,4                                     |

Tableau 3

#### V - Le système fer - iode

L'existence des trois iodures  $\text{FeI}_2$ ,  $\text{FeI}_3$ ,  $\text{FeI}_6$  est bien établie. Leur formation est assurée par les réactions suivantes :



dont les caractéristiques thermodynamiques (50) sont réunies au tableau 4.

| $\log k = f(T)$                        | $\Delta H_{298}^{\circ}$ en kcal/mole | $\Delta S_{298}^{\circ}$ en cal/deg/g |
|----------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| $\log k_{17} = \frac{2078}{T} + 0,875$ | - 9,5                                 | 4                                     |
| $\log k_{18} = \frac{3501}{T} - 3,5$   | -16                                   | -16                                   |
| $\log k_{19} = \frac{7133}{T} - 6,94$  | -32,6                                 | -31,7                                 |

Tableau 4

Puisque les équilibres (18) et (19) sont homogènes, le transport du fer est possible grâce à la seule réaction (17) qui, d'ailleurs, est prépondérante dans nos conditions opératoires (température moyenne 1000° K, et faible pression partielle d'iode).



### ANNEXE III

Connus

Ts et Tp

Volume total = 2v

q = nombre d'atomes  
d'iode introduit

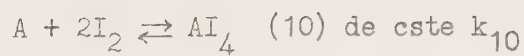
activité de A = m à Ts

activité de B = n à Ts

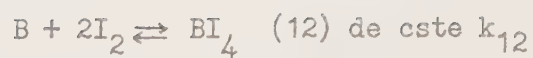
On cherche

x, activité de A à Tp

y, activité de B à Tp



etc



etc



t = pression d'iode moléculaire au puits

s = pression d'iode moléculaire à la source

à la source

au puits

$$k_{10} = a_1$$

$$k_{10} = a_2$$

$$k_{11} = b_1$$

$$k_{11} = b_2$$

$$k_{12} = c_1$$

$$k_{12} = c_2$$

$$k_{13} = d_1$$

$$k_{13} = d_2$$

$$k_{14} = e_1$$

$$k_{14} = e_2$$

$$P_{AI_4} = a_1 ms^2$$

$$P_{AI_4} = a_2 xt^2$$

$$P_{AI_2} = b_1 ms$$

$$P_{AI_2} = b_2 xt$$

$$P_{BI_4} = c_1 ns^2$$

$$P_{BI_4} = c_2 yt^2$$

$$P_{BI_2} = d_1 ns$$

$$P_{BI_2} = d_2 yt$$

$$P_I = e_1 s^{1/2}$$

$$P_I = e_2 t^{1/2}$$

### 1) L'équation $F_1 = 0$

Elle exprime qu'il n'y a pas de gradient de pression totale soit :

somme des pressions partielles en S = somme des pressions partielles en P

$$a_2 x t^2 + b_2 x t + c_2 y t^2 + d_2 y t + t + e_2 t^{1/2} = a_1 m s^2 + b_1 m s + c_1 n s^2 + d_1 n s + s + e_1 s^{1/2}$$

soit

$$x(a_2 t^2 + b_2 t) + y(c_2 t^2 + d_2 t) + t + e_2 t^{1/2} - m(a_1 s^2 + b_1 s) - n(c_1 s^2 + d_1 s) - s - e_1 s^{1/2} = 0 \quad (1)$$

### 2) L'équation $F_2 = 0$

Elle correspond à un bilan de matière et traduit la conservation de l'iode :

quantité d'iode présente à la source =  $q_s$

$$q_s = \frac{V}{RT_s} (4a_1 m s^2 + 2b_1 m s + 4c_1 n s^2 + 2d_1 n s + 2s + e_1 s^{1/2})$$

quantité d'iode présente au puits =  $q_p$

$$q_p = \frac{V}{RT_p} (4a_2 x t^2 + 2b_2 x t + 4c_2 y t^2 + 2d_2 y t + 2t + e_2 t^{1/2})$$

l'équation 2 s'écrit :  $q = q_s + q_p \quad (2)$

### 3) L'équation $F_3 = 0$

Elle représente la relation entre les activités  $x$  et  $y$  de A et de B au puits définie par les deux relations

$$x = f(z)$$

$$y = g(z)$$

où  $z$  est un paramètre permettant de suivre les variations de composition à l'intérieur du domaine d'homogénéité de la phase  $ApBq$

En l'absence de toute donnée plus précise,  $f$  et  $g$  sont deux fonctions considérées comme linéaires et nous aurons

$$x = \alpha z + \beta$$

$$y = \alpha' z + \beta'$$

Les coefficients  $\alpha, \beta, \alpha', \beta'$  sont déterminés par les conditions aux limites.

#### 4) L'équation $F_4 = 0$

Elle exprime que les quantités de A et de B déposées sont dans un certain rapport  $z$  fixé dans chaque expérience.

Compte tenu de l'hypothèse faite au Chapitre V il faut définir la quantité infinitésimale d'iodures gazeux qui sera utilisée pour le transport.

$$\text{En posant } v_{\text{source}} = v_s^0 + dv_s$$

et  $v_{\text{puits}} = v_p^0 + dv_p$ , celle-ci est constituée par l'ensemble des espèces contenues dans les volumes  $dv_s$  et  $dv_p$ .

Ainsi, par exemple, dans  $dv_s$ , il existe une concentration en  $\text{Al}_4$  ( $C_{\text{Al}_4}^s$ ) qui est égale à  $\frac{P_{\text{Al}_4}^s}{P}$  où  $P_{\text{Al}_4}^s$  désigne la pression partielle de  $\text{Al}_4$  à la source dans le volume  $v$ . Nous pouvons alors écrire :

$$dn_{\text{Al}_4}^s = C_{\text{Al}_4}^s dv_s = \frac{P_{\text{Al}_4}^s}{P} dv_s$$

Nous aurons ainsi successivement à la source

$$dn_{AI_2}^s = \frac{P_{AI_2}^s}{P} dv_s$$

$$dn_{BI_4}^s = \frac{P_{BI_4}^s}{P} dv_s$$

$$dn_{BI_2}^s = \frac{P_{BI_2}^s}{P} dv_s$$

$$dn_I^s = \frac{P_I^s}{P} dv_s$$

$$dn_{I_2}^s = \frac{P_{I_2}^s}{P} dv_s$$

et au puits

$$dn_{AI_4}^p = \frac{P_{AI_4}^p}{P} dv_p$$

$$dn_{AI_2}^p = \frac{P_{AI_2}^p}{P} dv_p$$

$$dn_{BI_4}^p = \frac{P_{BI_4}^p}{P} dv_p$$

$$dn_{BI_2}^p = \frac{P_{BI_2}^p}{P} dv_p$$

$$dn_{I_2}^p = \frac{P_{I_2}^p}{P} dv_p$$

$$dn_I^p = \frac{P_I^p}{P} dv_p$$

A la frontière entre les deux enceintes S et P, il se présente simultanément et à chaque instant, venant de la source et du puits, le nombre d'atomes de A,  $dn_A^s$  et  $dn_A^p$  tels que

$$dn_A^s = (C_{AI_4}^s + C_{AI_2}^s) dv_s = \frac{P_{AI_4}^s + P_{AI_2}^s}{P} dv_s$$

$$dn_A^p = (C_{AI_4}^p + C_{AI_2}^p) dv_p = \frac{P_{AI_4}^p + P_{AI_2}^p}{P} dv_p$$

A chaque instant, il se dépose en P le nombre d'atome  $dn_A$  tel que :

$$dn_A = dn_A^s - dn_A^p = \frac{(P_{AI_4}^s + P_{AI_2}^s) dv_s - (P_{AI_4}^p + P_{AI_2}^p) dv_p}{P}$$

En ce qui concerne le composant B nous aurons de même

$$dn_B = dn_B^s - dn_B^p = \frac{(P_{BI_4}^s + P_{BI_2}^s) dv_s - (P_{BI_4}^p + P_{BI_2}^p) dv_p}{P}$$

Ecrivons que ABz constitue le dépôt soit

$$\frac{dn_A}{dn_B} = \frac{1}{z}$$

$$\text{soit } \frac{(P_{AI_4}^s + P_{AI_2}^s) dv_s - (P_{AI_4}^p + P_{AI_2}^p) dv_p}{(P_{BI_4}^s + P_{BI_2}^s) dv_s - (P_{BI_4}^p + P_{BI_2}^p) dv_p} = \frac{1}{z} \quad (3)$$

Il s'agit de choisir maintenant  $dv_s$  et  $dv_p$ . Ce choix ne peut être arbitraire puisqu'il est nécessaire que le transfert de masse entre les zones S et P ne produise ni ne consomme de l'iode.

Pour cela, il suffit d'écrire que la quantité d'iode allant de P vers S est égale à celle allant de S vers P soit

$$\left[ 4C_{AI_4}^s + 2C_{AI_2}^s + 4C_{BI_4}^s + 2C_{BI_2}^s + 2C_{I_2}^s + C_I^s \right] dv_s = \left[ 4C_{AI_4}^p + 2C_{AI_2}^p + 4C_{BI_4}^p + 2C_{BI_2}^p + 2C_{I_2}^p + C_I^p \right] dv_p$$

Cette condition impose donc une relation entre les valeurs respectives des volumes  $dv_s$  et  $dv_p$  mais ne préjuge pas de leurs valeurs absolues.

Posons :

$$4p_{AI_4}^S + 2p_{AI_2}^S + 4p_{BI_4}^S + 2p_{BI_2}^S + 2p_{I_2}^S + p_I^S = F \times P$$

et

$$4p_{AI_4}^P + 2p_{AI_2}^P + 4p_{BI_4}^P + 2p_{BI_2}^P + 2p_{I_2}^P + p_I^P = G \times P$$

L'équation 3 s'écrit alors

$$\frac{(p_{AI_4}^S + p_{AI_2}^S) \times G - (p_{AI_4}^P + p_{AI_2}^P) \times F}{(p_{BI_4}^S + p_{BI_2}^S) \times G - (p_{BI_4}^P + p_{BI_2}^P) \times F} = \frac{1}{z}$$

soit

$$\frac{(a_1ms^2 + b_1ms) \times G - (a_2xt^2 + b_2xt) \times F}{(c_1ns^2 + d_1ns) \times G - (c_2yt^2 + d_2yt) \times F} - \frac{1}{z} = 0$$

ce qui constitue l'équation  $F_4 = 0$



## BIBLIOGRAPHIE

- ( 1) M. HANSEN K. D. KESSLER D.J. Mc PHERSON  
Trans. Soc. Métales 44 (1952) 518
- ( 2) J. J NICKL K. K. SCHWEITZER  
Z. Metallkunde 61 (1971)H1 - 54
- ( 3) V. N. SVECHNIKOV Y. A. KOCHERZHINSKY  
Dokl. Akad. Nauk SSSR 2 - 193 - (1970) 393
- ( 4) J.J. NICKL  
Zeitschrift für Metallkunde 61 - (1970) 541
- ( 5) FLAVES H. J. WALLBAUM  
Zr Kristallogr. 101 - (1939) 78
- ( 6) P. G. COTTER J. A. KOHN R. A. POTTER  
J. Ceram Society 39 (1956) 11
- ( 7) C. BRUKL H. NOWOTNY et al  
Monastch 92 (1966) 781
- ( 8) P. PIETRAKOWSKY P. DURVEZ  
J. Metals 3 (1951) 772
- ( 9) O. SCHOB H. NOWOTNY R. BENEWORSKY  
Plansbeer. Z. Metallkunde 57 (1966) 884
- (10) NE ALEKWESKI E.M. SAVITSKI W. BARON YU. V. EFINOV  
Pokl. Akad. Nauk SSSR 145 (1962) 82
- (11) R. KIEFFER et F. BENESOWSKY  
Z. Metallkunde 47 (1956) 247
- (12) HJ. WALLBAUM  
Z. Metallkunde 43 (1941) 378
- (13) YU. M. GOLUTVIN T.M. KOZLOVSKAYA  
Zhr Fiz Khim 34 (1960) 1116
- (14) K. E. SPEAR P. W. GILLES H. SCHAFER  
J. Less Common Métales 14 (1968) 69
- (15) B. T. MATTHIAS T. H. GEBALLE V.B. COMPTON  
Rev. Mod. Phys. 35 (1963) 1

- (16) R. FRUCHART et COLL  
C. R. Acad Sci Paris C 264 (1967) 1947
- (17) P. SPINAT et R. FRUCHART  
Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr. 93 (1970) 23
- (18) L. B. DUBROSKAYA P. V. GEL'D  
Zh. Néorg Khim. 8 - 7 (1963) 44
- (19) H. J. GOLDSCHMITT  
J. Less. Common Metals 3 (1961) 34
- (20) B. BOREN  
Arkiv. Khim Min. Ged. II A (1963) 102
- (21) R. KIEFFER et F. BENESOWSKY  
Z. Metall. 44 (1953) 437
- (22) J. PARTHE  
Monatsch 86 (1955) 385
- (23) W. KOSTER et T. GODECKE  
Z. Metall. 59 (1968) 602
- (24) F. A. SHUNK  
First Supplement to Constitution of Binary alloys.  
1965 N. Y. et London (M. Gravy Hill)
- (25) H. WARLIMONT  
Z. Metall 59 (1968) 595
- (26) M. C. M. FARKQUHAR H. LIPSON et A. R. WEILL  
Trans. Farad. Soci. 39 (1943) 13
- (27) P. V. GEL'D et R. P. KRENTSIS  
Fiz Metal Metalloved n° 1 15 (1963) 63
- (28) A. R. WEILL  
Nature 152 (1943) 413
- (29) Y. LECOCQ P. LECOCQ A. MICHEL  
CR. Ac. Sc. 258 C (1964) 5655
- (30) L. PAULING et A.M. SOLDATE  
Acta Crystal 1 (1948) 212
- (31) R. WANDJI  
Thèse Nancy (1970)
- (32) F. A. SIDOSENKO P. V. GEL'D et L.B. DUBROVSKAYA  
Refractory Transition Metal Compounds  
G. V. Samsonov. Acad Press (1964) 178
- (33) B. ARONSSON  
Acta chem. Scand. 14 (1960) 1414
- (34) R. DUVAL  
Thèse Nancy (1970)
- (35) A. PIERNAZ  
Thèse Nancy (1969)
- (36) S. E. BLUM  
J. Electrochem. Soc 114 (1967) 639

- (37) H. SCHAFER  
Chemical transport réactions Academic Press  
New-York (1964)
- (38) B. MALAMAN  
D. E. A. Chimie Minérale Nancy (1971)
- (39) M. F. LEE J  
J. Phy. Chem. (1958) 877
- (40) R. ROLSTEN  
Iodide Metals and Metal Iodides John Wiley (1961)
- (41) E. SEQUOIA S. A.  
Journal of the less Common Metals 18 (1969) 99
- (42) H. SCHAFER et B. MORCHER  
z. für Anorg und allg. chemie. 290 (1957) 279
- (43) I. R. INGRAHAM et L.M. PIDGEON  
Can J. Chem. 30 (1952) 697
- (44) O. J. C. RUNNALLS et L. M. PIDGEON  
J. Metals 4 (1952) 843
- (45) M. CHAIGNEAU  
Bull. Soc. Chim. (1957) 886
- (46) M. CHAIGNEAU  
C. R. série C 242 (1956) 263
- (47) A. E. VAN ARKEL Metallwirtschaft 13 (1934) 405
- (48) T. L. ALLEN  
J. Chem Phys. 26 - 6 - (1957) 1644
- (49) A. E. VAN ARKEL  
Metallwirtschaft (1934) 511
- (50) W. J. JONES H. SCHAFER  
z. anorg allg chemie 288 (1956) 62
- (51) A. E. VAN ARKEL  
Chem. Weekblad 24 (1927) 90
- (52) J. M. ALBRECHT, J. OUVARD, R. WANDJI  
C. R. 268 C (1969) 1518
- (53) C. B. ALCOCK J. H. E. JEFFES  
Bulletin de la Société française de céramique 80 (1968) 29
- (54) C. VACHERAND  
Journal of Crystal Growth 5 -1969- 111
- (55) H. SCHAFER et COLL  
z fur anorg und allg. chemie 290 (1957) 287
- (56) SIMANOVSKY A. I.  
Rost kristallov SSSR 7 (1966) 258
- (57) T. S. SHUBINA et COLL  
Fiz Metal. Metallov 19 (1965) 4 - 544
- (58) H. WATANABE H. SAMAMOTO K.I. ITO  
Journal of the Physical Society of Japan vol. 18 No 7  
Juillet 1963

- (59) V. JACCARINO and al  
Physical Review 160 - 3 - (1967) 476
- (60) J. MALENCE  
Méthodes d'optimisation Nancy
- (61) P. V. GEL'D et R. P. KRENTSIS  
Fiz. Metal. Metalloved 15 - 1 - (1963) 63
- (62) R. A. VECHER V. A. GEIDERIKH YA  
Ya Gerasimov Izvestiya Akademii Nauk SSSR Neorganicheskie  
materialy 1 10 (1965) 1722
- (63) R. NITSCHÉ  
Fortschv. Miner. 4 4 (1967) 23
- (64) K. C. BALL  
Journal of chemical Education 45 (1968) 651
- (65) M. RICHARDSON  
Acta chem. Scand 21 (1967) 2305
- (66) J. M. ALBRECHT et C. CATÉLLA à parafitre
- (67) O. KUBACHEVSKI  
"Thermochimie en Métallurgie"
- (68) KEOMON FUNAKI K. UCHIMURA H. KATSUMATGA  
Kogyo Kagaku Zasshi 4 (1967) 129
- (69) B. HERZEOG et M. PIDGEON  
Can. J. Chem. 34 (1956) 1689
- (70) H. SCHAFER  
z. für anorg allg 291 ( 221)
- (71) RAMAMURTHY  
Trans. Indian Inst Metal 6 (1952) 274
- (72) H. NOWOTNY H. SCHACHNER  
Mh. Chem. Bd 85 (1953) 245
- (73) P. HERPIN, P. SPINAT, J. HAILAIS, R. FRUCHART, J. M. ALBRECHT  
J. OUVRARD  
C. R. série C. 268 (1969) 1750
- (74) B. MALAMAN, A. COURTOIS, J. OUVRARD, R. WANDJI  
C. R. série C 274 (1972) 118
- (75) M. ZANNE  
Thèse Nancy 1972
- (76) H. GREGORY  
J ACS 72 (1950) 5049

## TABLE DES MATIERES

|                                                                                                                                                                        |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <u>INTRODUCTION</u> .....                                                                                                                                              | 1  |
| <u>CHAPITRE I - LES COMPOSES ETUDIES</u> .....                                                                                                                         | 2  |
| I - 1 Le système Ti-Si .....                                                                                                                                           | 2  |
| I - 2 Le système V-Si .....                                                                                                                                            | 3  |
| I - 3 Le système Cr-Si .....                                                                                                                                           | 4  |
| I - 4 Le système Fe-Si .....                                                                                                                                           | 10 |
| <u>CHAPITRE II - MODE OPERATOIRE</u> .....                                                                                                                             | 11 |
| II - 1 Préparation des siliciures .....                                                                                                                                | 11 |
| II - 2 Introduction de l'agent de transport .....                                                                                                                      | 12 |
| II - 3 Le four à gradient .....                                                                                                                                        | 13 |
| II - 4 Contrôle des préparations et des produits transportés .....                                                                                                     | 19 |
| <u>CHAPITRE III - LE TRANSPORT CHIMIQUE D'UN ELEMENT PAR REACTION AVEC L'IODE</u> .....                                                                                | 21 |
| III - 1 Influence de la température et de la pression d'iode sur le transport chimique d'un élément A .....                                                            | 21 |
| III - 2 Possibilités de transport du silicium, du titane, du vanadium, du chrome, du fer par réaction avec l'iode .....                                                | 28 |
| <u>CHAPITRE IV - ETUDE DU TRANSPORT DE BINAIRES 4pBi PAR REACTION AVEC L'IODE. APPLICATION AU CAS DES SILICIURES de TITANE, de VANADIUM, de CHROME et de FER</u> ..... | 33 |
| IV - 1 Choix des paramètres thermodynamiques : pression, température, composition .....                                                                                | 34 |

|                        |                                                                                                                                    |     |
|------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <u>CHAPITRE V -</u>    | <u>ESSAI D'INTERPRETATION DU TRANSPORT DES ALLIAGES A PARTIR DES REACTIONS PROPRES A CHACUN DE LEURS CONSTITUANTS</u>              | 48  |
| V - 1                  | Incidence de l'activité de A et de B sur les possibilités de transport d'alliages ApBq. Interprétation des résultats expérimentaux | 48  |
| V - 1 - 1              | Influence de l'activité d'un élément A sur son équilibre avec un iodure gazeux                                                     | 48  |
| V - 2                  | Extension du concept de pression P* dans l'étude du transport d'alliages binaires                                                  | 50  |
| V - 2                  | Applications                                                                                                                       | 51  |
| V - 3                  | Conclusions                                                                                                                        | 58  |
| <u>CHAPITRE VI -</u>   | <u>ESSAI DE REPRESENTATION DU MECANISME DE TRANSPORT APPLICATION AU CONTROLE DE LA COMPOSITION AU PUIITS</u>                       | 69  |
| VI - 1                 | Choix du mécanisme possible                                                                                                        | 69  |
| VI - 2                 | Représentation mathématique du transport et application au contrôle de la composition des produits                                 | 73  |
| VI - 3                 | Résultats et discussion                                                                                                            | 76  |
| VI - 4                 | Conclusion                                                                                                                         | 82  |
| <u>CHAPITRE VII -</u>  | <u>LES REACTIONS CHIMIQUES DE TRANSPORT COMME METHODE DE CRISTALLOGENESE</u>                                                       | 85  |
| VII - 1                | Introduction                                                                                                                       | 85  |
| VII - 2                | Exemples de monocristallisation de phases stables à basse température                                                              | 86  |
| VII - 3                | Monocristallisation de phases qui, stables à température élevée, peuvent évoluer au refroidissement                                | 93  |
| <u>CHAPITRE VIII -</u> | <u>MONOCRISTALLISATION DU SILICIURE DE VANADIUM <math>V_6Si_5</math> et ETUDE DU SYSTEME TERNAIRE V-Si-O</u>                       | 101 |
| VIII - 1               | Introduction                                                                                                                       | 101 |
| VIII - 2               | Préparation et étude du siliciure $V_6Si_5$                                                                                        | 102 |
| VIII - 3               | Etude des conditions de formation du siliciure $V_6Si_5$                                                                           | 109 |
| VIII - 4               | Nature de $V_6Si_5$                                                                                                                | 117 |
| VIII - 5               | Conclusion                                                                                                                         | 120 |
| <u>CONCLUSION</u>      |                                                                                                                                    | 123 |

|            |       |     |
|------------|-------|-----|
| ANNEXE I   | ..... | 127 |
| ANNEXE II  | ..... | 131 |
| ANNEXE III | ..... | 139 |





